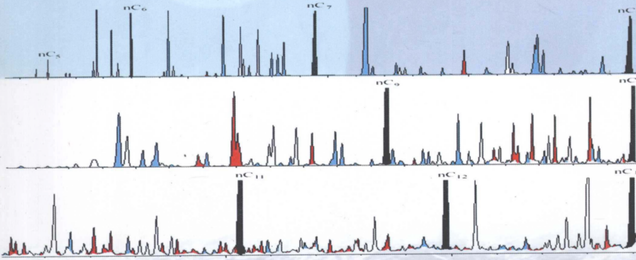
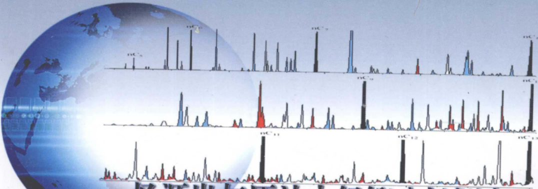
中国石油勘探开发研究院出版物

烃源岩与原油中轻馏分烃测定及其地球化学应用

王培荣　编著



石油工业出版社



烃源岩与原油中轻馏分烃测定及其地球化学应用

责任编辑：谭忠心　封面设计：赛维玉　责任校对：王　群

ISBN 978-7-5021-8354-7

9 787502 183547 >

定价：85.00元

烃源岩与原油中轻馏分烃测定及其地球化学应用

王培荣　编著

石 油 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书分为分析方法篇和地球化学应用篇两部分。分析方法篇介绍了使用色谱、色谱—质谱仪分析原油轻烃的多种方法及其定性，原油轻馏分中单萜类化合物的分离分析方法和定性，烃源岩分散有机质中轻烃的萃取，原油轻烃的碳同位素测定。地球化学篇讨论了轻烃参数在原油成熟度、沉积环境和物源方面的应用，原油次生蚀变对轻烃的影响。

本书对于从事石油地球化学研究、教学和石油勘探、开发的科技工作者具有较强的参考价值，也可作为主修石油地质、环境科学的大学生、研究生的教材。

图书在版编目（CIP）数据

烃源岩与原油中轻馏分烃测定及其地球化学应用 / 王培荣编著 .
北京：石油工业出版社，2011.9
ISBN 978-7-5021-8354-7

Ⅰ. 烃…
Ⅱ. 王…
Ⅲ. 油气勘探；地球化学勘探 - 研究
Ⅳ. P618.130.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2011）第 046431 号

出版发行：石油工业出版社
（北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011）
网 址：www.petropub.com.cn
编辑部：(010) 64523735 发行部：(010) 64523620
经 销：全国新华书店
印 刷：石油工业出版社印刷厂

2011 年 9 月第 1 版 2011 年 9 月第 1 次印刷
787 × 1092 毫米 开本：1/16 印张：20.25
字数：515 千字

定价：85.00 元
（如出现印装质量问题，我社发行部负责调换）

序

在烃源岩和原油的烃类中，轻烃馏分（C_5—C_{13}）占有重要位置，特别是对于轻质油和凝析油来说，由于90%以上是由轻烃馏分构成，就显得更为重要。轻烃馏分与甾、萜类生物标志化合物同样具有单萜和倍半萜类等一些反映母源沉积环境、类型和成熟度方面信息的化合物，因此，在某种意义上其重要性并不亚于生物标志化合物，特别是对于高成熟和经历过蚀变作用的油、岩烃类，由于生物标志化合物已难以检出，就显得更为重要。

在20世纪70—80年代，轻烃的研究往往被人们忽视而进度缓慢，后来从90年代开始，随着C_7等有关参数（如正、异庚烷值等）在蒸发分馏作用、蚀变作用以及汽油馏分等中的成功应用，才重新引起人们的重视。

在我国从20世纪90年代开始，王培荣和徐冠军等一些学者一直关注着轻烃馏分的分析和研究，特别是在这本《烃源岩与原油轻馏分测定及其地球化学应用》一书中，王培荣和徐冠军等对轻烃的分析测定及其应用进行了出色的总结。

全书共分两篇九章，在分析方法篇的五章中，作者对原油和烃源岩中轻馏分及其所含单萜类化合物的气相色谱、色质和单体烃的稳定碳同位素的分析方法和定性所取得的新进展进行了综述，并包含了他们自己在这方面所设计的在线分析装置，为有关地球化学研究取得了新的手段。

在地球化学应用篇的四章中涉及了一个相当广泛的领域，作者选取大量油、岩样品，讨论了轻烃参数，包括正、异庚烷值、金刚烷、DMP、甲基环己烷指数等在原油成熟度、沉积环境、物源、蒸发分馏、蚀变以及油—油、油—岩对比等多方面的应用，基本上覆盖了我国各主要含油气区。

本书主要作者王培荣教授，工作扎实，令人钦佩，近20年来在各项课题中长期致力于轻烃的分析、检测和应用，取得了丰富的实践经验和成果，颇多建树，这些均反映在本书中。这必将促使轻烃馏分的研究进一步引起人们的重视，推动轻烃研究的发展，并使之成为有机地球化学研究的有力工具之一。至少在国内这是一本处于学科前沿的好书，对于从事石油地球化学的工作者有着重要的实用价值，值得参考。

黄第藩

2010年6月2日

前　言

轻馏分（C_5—C_{13}）是原油中非常重要的组成部分，其中仅 C_1—C_9 部分就集中了正常原油中 50% 以上的碳（Sokolova，1957）；对于轻质油、凝析油来说，轻烃几乎占据了全油质量的 90% 以上，因此，轻馏分对于原油来说，尤其是对于轻质油、凝析油具有无可置疑的代表性。

生物标志化合物在原油油源等研究工作中所起的重要作用已为众所周知，事实上，属轻馏分范围的单萜、倍半萜类大多为植物来源，无疑也具有沉积有机质重要的母源信息，原油轻馏分与生物标志化合物相似同样含有反映母源沉积环境、干酪根类型和成熟度方面的信息，因此，轻馏分的研究与甾、萜类生物标志物研究可互为补充。另外，对于经历过高成熟度条件的原油，生物标志化合物已难以检出，烃源岩的显微组成也难以分辨，而在此演化阶段，原油中 C_5—C_{13} 馏分成为绝对主要的组分，在原油的地球化学研究中，它们可发挥更显著的作用。近年来，混源油的研究受到人们的重视，在混源油的研究中轻馏分的研究具有不可替代的作用，全面地研究原油中“较轻”、“中等”、“较重”组分中的信息，相对较重的生物标志化合物能有效地用于研究低熟—成熟的原油，而高成熟原油的有效信息主要反映在轻馏分部分，将二者综合考虑，相互佐证，相互区别，则可对混源油的油源和混合比例等问题有较清晰的和更可靠的认识。此外，原油遭受次生蚀变（生物降解、水洗、蒸发分馏和 TSR 等）的现象很普遍，原油遭受蚀变时较轻组分比较重化合物的变化往往更灵敏，因此，进行成藏等研究时，轻烃的研究也是不可忽视的。

事实上，轻烃研究历史比生物标志化合物研究历史悠久而曲折，从 20 世纪 40—50 年代就已经开始（如 Foriati 等，1944; Srnith 和 Rall, 1953；Mair ,1959 等），但由于受到分析手段的限制，研究基本上限于不同类型原油中轻烃的族组成和 C_1—C_7 的对比研究。生物标志化合物是在 20 世纪 70—80 年代随着色谱—质谱分析仪的出现而兴起的，由于它们的生源较易于确认而普遍受到地球化学家的重视，这门边缘学科才能兴起并形成热潮（Seifert, 1973）。在此期间原油中轻质部分在研究过程中常被忽视甚至抛弃（Mango, 1997），致使轻烃的研究工作进展缓慢。然而随着生物标志化合物各方面研究工作的不断深入，其局限性也逐渐凸显，轻烃的研究从 90 年代开始又日益受到重视。Seifert（1991）在第十五届国际有机地球化学年会的大会发言中明确指出“研究轻组分是今后有机地球化学研究方向之一”。众多学者均认识到这方面的重要性，迄今国内外已有众多的研究成果：如 J. M. Hunt(1975) 报道了有关汽油范围的正构烷烃的母源；迄今常用的 C_7 两个轻烃参数正庚烷值和异庚烷值，由 K. F. M. Thompson(1979,1983) 提出用于研究原油成熟度和母源类型，后来他又引入了“蒸发分馏”概念 (1987,1988)，并提出甲苯 / 正庚烷作为研究“蒸发分馏

油”的参数；F. D. Mango(1990) 提出了“稳态催化反应”的轻烃成因假说及 K_1、K_2 等一系列参数，1997 年他对原油中轻烃、天然气的成因、轻烃的组成、分布和应用作了系统的综述；W. O. Bement 等 (1995) 报道用 C_7 轻烃研究原油成熟度的参数；H. I. Halpern(1995) 提出用 C_7 轻烃参数组成的星状图来区分原油遭受的各种次生蚀变作用和做油—油对比；H. L. ten Haven(1996) 报道了 Mango 参数的应用和局限性；W. Odden 等 (1998,2000) 分别用烃源岩的 C_4—C_{13} 热解吸和热裂解数据与油进行了油—岩对比研究；M. J. Whiticar 和 L. R. Snowdon(1999) 用轻烃稳定碳同位素数据研究了西加拿大原油的地球化学特征；S. C. George 等 (2002) 报道了轻至中等生物降解对原油中 C_5 至 C_9 烃类的影响；M.Obermajer 等 (2002) 用轻烃和生物标志化合物研究了美国蒙大拿州中部的原油；Peters 等 (2005) 在其出版的“生标指南”（第二版）的第七章中有 C_7 烃类分析和轻烃的内容；胡惕麟、张义纲等 (1990) 用烃源岩吸附烃和天然气轻烃进行气—气和气—岩对比，提出了甲基环己烷和环己烷指数等参数；王海清、王廷栋等 (1991) 用正庚烷值、异庚烷值等研究四川凝析油的油源；王培荣、朱俊章等 (1994,1998) 用 Mango 参数等研究了塔里木盆地海、陆相部分原油的油源；肖廷荣等 (2001) 报道了“PTV—反吹”和“顶空”两种轻烃分析方法的对比研究；王培荣等 (2005) 报道了中国江汉盆地原油的轻烃地球化学特征；王培荣等 (2007) 报道了松节油加氢热解产物中单萜烷类化合物的初步研究；徐冠军等 (2008) 介绍了烃源岩中分散有机质 C_5—C_{13} 轻馏分分析新方法及其在油源对比中的应用初探；王培荣等 (2010) 发表了常用轻烃参数正、异庚烷值应用中需注意的问题；王培荣等 (2009) 报导了用全二维色谱—飞行时间质谱分析平湖四井轻质原油的尝试；张大江等 (2010) 报道了香精油和原油中单萜类单体化合物稳定碳同位素组成。总之，原油中轻组分的研究正日益受到重视。

在国内外石油化工系统，20 世纪 80—90 年代对汽油馏分的色谱精细分离和定性开展了深入的研究，如 N.G. Johansen 和 L.S. Ettre(1982,1983) 报导了轻烃在毛细柱上的保留指数，和用族组成对汽油馏分烃类进行定量分析的方法；N.G. Johansen(1993) 报道了用高效毛细柱色谱对汽油馏分中单体烃和化合物的族组成进行精细分析的成果；国内武杰、陆婉珍 (1984) 发表了 C_4—C_{10} 烃类在 OV−101 柱上的保留指数；Zou N. Z. 等 (1990) 在 11 届国标毛细色谱会议上发表了在高效毛细色谱仪上用程序升温保留指数对 PNA、PONA 化合物进行自动定性；Zou N. Z. 等 (1991) 在石油炼制和石油化工国际会议上发表了用色谱仪分析汽油的新进展；美国 ASTM 协会 (1998) 制订了用毛细色谱精细分析石脑油至 nC_9 的标准分析方法 (ASTM D 5134—98) 等。

本书是将笔者近 20 年对原油轻馏分和烃源岩分散有机质中轻馏分的分析和研究成果，加以总结、提高汇编而成。全书分分析方法篇（第一至第五章）和地球化学应用篇（第六至第九章）两篇共九章。第一、第二章是原油中轻馏分烃的气相色谱和色谱—质谱分离分析方法和定性。目前 C_5—C_{13} 轻馏分色谱精细分析一般存在两个问题：一是全油直接进样对非极性色谱柱的寿命影响非常大，对此可用本章介绍的“反吹”分析技术加以解决；二是目前一般国内、外地球化学界对原油轻烃的研究较多的为 C_7，只有少量研究的烃类碳

数范围延至 C_{14}，但报道在 nC_8 以后的分离和定性程度是较差的，应该说分析定性技术的这种现状限制了有机地球化学界对原油轻馏分中丰富的地球化学信息作更深入的应用研究，本章介绍了在 C_5—C_{13} 馏分段化合物定性上取得的新进展，为轻馏分烃地球化学的研究奠定了化合物的定性基础。此外，尚对目前最先进的“全二维色谱—飞行时间质谱仪”分析原油中 C_5—C_{13} 轻馏分的效果和定性成果作了简介。

第三章为原油轻馏分中单萜类化合物的分离分析方法和定性。本章对八种精油：薄荷油、桔子皮油、桂花油、玫瑰油、杂樟油、牡丹油、松节油和香柏油中单萜类化合物作了推测性定性，并对加氢松节油中单萜烷类化合物进行了定性，据此定性了原油中均含有的四种单萜烷类化合物，为进一步研究原油或抽提物轻馏分中单萜烷类化合物的地球化学意义做了一些基础性工作。

第四章为烃源岩分散有机质中轻馏分烃的分离分析方法。本章介绍了中国石化无锡中心实验室研制的 WX−2001 型密闭快速切削、溶剂抽提、挥发、浓缩后进行色谱分析的方法。并分别介绍了自行设计、研制和调试的“冷冻粉碎、加热解析、氦气吹扫和冷阱捕集的色谱在线分析装置”（专利号 2007101194606），和“密闭球磨粉碎、加热解析、氦气吹扫、冷阱捕集的色谱在线分析装置”（专利申请号 201010180205.4），介绍了它们的分析装置、效果和实验方法的重复性，为石油勘探地球化学的油源、残留烃量等研究提供了两种新的研究工具。

第五章是原油轻馏分单体烃的稳定碳同位素测定。本章对原油轻馏分单体烃的稳定碳同位素测定方法做了简介，并通过引用国外应用实例，介绍了原油轻馏分单体烃稳定碳同位素在油—油对比、油源对比、区分原油成熟度、研究“TSR”和做精细对比及含油气系统分析方面的应用，并介绍了中国几个盆地和几个不同沉积环境原油轻烃单体烃稳定碳同位素值的分布特征，报导了六个香精油中单萜类和原油中单萜烷类单体化合物稳定碳同位素值，并对其地球化学意义进行了讨论。

第六章是轻烃参数在原油成熟度方面应用的讨论。共讨论了 3 种有关轻烃的成熟度参数：即正、异庚烷值；金刚烷成熟度参数；2,4−DMP/2,3−DMP 和 BeMent 参数。分别介绍了各参数的由来，用基本上覆盖我国主要油区的 338 个油样的正、异庚烷值与生物标志化合物成熟度参数 C_{29} 甾烷 20S/（20S+20R）进行相关性的讨论，并研讨了原油次生蚀变和原油混源对正、异庚烷值的重大影响，提出了用正、异庚烷值划分原油成熟度的建议。关于金刚烷成熟度参数，介绍了国内外应用金刚烷成熟度参数的报导，并用模拟实验和莺—琼盆地的成熟度岩样剖面和莺—琼盆地原油成熟度对金刚烷成熟度参数的有效性进行了验证和探讨。对 2,4−DMP/2,3−DMP 和 BeMent 参数，用 232 个中国原油的 2,4−DMP/2,3−DMP 比值与生物标志化合物成熟度参数 C_{29} 甾烷 20S/(20S+20R) 进行了对比。

第七章为轻烃参数在沉积环境和物源方面应用的讨论。介绍了正、异庚烷值，甲基环己烷指数，甲苯和 K_1 值在研究沉积环境和物源方面的应用，并利用 C_6—C_{13} 馏分族组成和族组成比值、C_7 轻烃参数（N、P、I）判识烃源岩沉积水体的盐度。

第八章原油次生蚀变对原油轻馏分烃的影响。介绍了 3 种原油次生蚀变现象：蒸发分馏；生物降解和 TSR 对原油轻馏分烃的影响。蒸发分馏效应相当普遍，通过国外的模拟实验研究和多个研究实例（台湾西北沿海 K 油田；塔北沙 18 井石炭系凝析油；珠三坳陷文昌 A 凹陷油样；准噶尔盆地南缘油样；四川新场气田凝析油；塔里木盆地库车坳陷原油；柴达木盆地北缘南八仙油气藏油样；东海西湖凹陷油样；莺—琼盆地的原油；渤中坳陷 BZ26-2 油田的原油和松辽盆地徐家围子深层天然气），讨论了蒸发分馏对原油轻馏分烃和 TOL/nC_7 、nC_7/MCYC_6 参数值变异的影响，以及发生"蒸发分馏效应"应具备的地质背景和应用 TOL/nC_7 及 nC_7/MCYC_6 两参数应注意的事项。

第九章是轻馏分烃用于油—油和油—岩对比的探索。该章首先介绍了 Mango 轻烃参数在油—油和油源对比中的应用，包括：Mango 的轻烃成因理论假说及 Mango 参数的由来；两种轻烃的成因理论假说；两种理论假说之间存在的质疑；沉积环境、生物降解和 TSR 对 Mango 参数 K_1 值的影响；Mango 参数在油源对比研究中的应用和局限性及 Mango 参数在塔里木盆地原油分类中的应用。其次介绍了 4 个用轻烃研究油—油对比和油源对比的实例，包括：珠三坳陷油源的综合研究和估算琼海低凸起各原油混源比例的配比实验；轻烃在塔里木盆地库车坳陷油—油对比中的应用；准噶尔盆地南缘原油 C_6—C_{13} 轻馏分的油源研究，并以准噶尔盆地南缘和腹部及胜利油田东营、沾化凹陷为例，用原油、烃源岩 C_6—C_{13} 轻馏分进行油—岩对比的初探。此外，附有第六节烃源岩热演化过程轻馏分排烃实验探索。

本书内容取自近 20 年来由王培荣为第一负责人或主要研究成员完成的各项课题，包括：罐装岩屑顶部空间轻烃分析及地质应用研究 (1983，主要研究人员尚有谈俊雄高级工程师、林壬子教授)；塔里木盆地油源对比及主力油源层确认（1990，国家"八五"攻关课题 85−101−01−04−03B，主要研究人员尚有林壬子教授、谈俊雄、赵红高级工程师)；玛北油田原油芳香烃、非烃馏分地球化学特征与油藏注入史关系研究（1995，主要研究人员尚有朱俊章工程师)；莺琼盆地原油及烃源岩生物标记物研究（1996，国家"九五"攻关四级子课题，主要研究人员尚有何文祥工程师)；珠三凹陷油源及油气二次运移方向研究 (1999，主要研究人员尚有何文祥工程师)；塔里木盆地轮台断隆带油源与成藏期研究 (2000，国家"九五"攻关课题 99−111−01−03−03，主要研究人员尚有张俊博士、赵红高级工程师)；哈得逊地区油藏的油源、成藏史和油气注入方向 (2000，主要研究人员尚有黄光辉博士、朱翠山工程师)；中国地球化学油气标志物样库建立和研究 (2002, 中国科学技术部，编号 2001DIA10023，课题负责人张大江教授，主要研究人员尚有肖庭荣、蔡冰高级工程师)；渤中坳陷油源指标的建立和混源油研究 (2003，主要研究人员尚有宋孚庆博士和徐冠军高级工程师)；青一段烃源岩中非烃及高分子化合物特征研究 (2004，主要研究人员尚有赵红、朱翠山高级工程师)；C_8—C_9 轻烃组分分离和应用研究 (2004, 课题负责人肖庭荣高级工程师，主要研究人员尚有蔡冰高级工程师)；原油中轻馏分精细分离、定性及地球化学应用 (2006，自然科学基金项目，项目编号 40573030，课题负责人徐冠军高级工程师，主要研究人员尚有肖庭荣高级工程师)；烃源岩轻烃分析新技术及其地球化学意义探索 (2007, 国家

863 项目 2007AA06Z211，课题负责人徐冠军高级工程师，主要研究人员尚有肖庭荣、任冬苓高级工程师），此外，引用了大量国内外的文献资料，这在本书中均已加以注明。现将长期积累的初步成果推介给大家，以期引起广泛重视，使轻馏分研究发展成为人们从事相关领域研究工作的得力工具之一。

本书在编写过程中得到了北京石油勘探开发研究院实验研究中心领导的关心和帮助，自然科学基金和 863 课题负责人徐冠军高级工程师的大力支持和有效的组织协调工作，张大江教授热情的鼓励和具体的帮助，实验室肖庭荣、任冬苓、蔡冰高级工程师和孟建华师傅的热情支持，此外，工作中得到长江大学地球化学系领导和测试中心赵红、朱翠山、毛治超高级工程师的支持，尚获中国石油化工科学研究院邹乃忠高级工程师的热情帮助，在此一并致以衷心的感谢。

王培荣
2009 年 12 月

目　　录

分析方法篇

地球化学应用篇

分析方法篇

第一章　原油中轻馏分烃的气相色谱分离分析方法和定性

原油中所谓轻烃（LHs）是指 C_1—C_9 的组分（Mango，1997），轻馏分烃一般指碳数范围更宽的汽油馏分，它是非常复杂的混合物，随着碳数增加原油中可能所含化合物个数不断增加，按理论计算不同碳数可能含有化合物的个数见表 1–1。原油中一般不含烯烃，仅有个别例外（Maowen Li，1998）。迄今分离复杂混合物最有效的是色谱技术，随着色谱仪和高效气相毛细管色谱柱的发展，原油轻馏分烃的分离和定性已取得长足的进展，尤其是 20 世纪 80—90 年代，国内外石油化工界对汽油馏分的精细分离和定性已做了大量的研究工作，发展更为迅速。例如，Johansen N. G.（1982，1983，1993）报道了用高性能开口毛细柱气相色谱对汽油组分中单体烃化合物的定性结果和卡瓦（Kovats）保留指数；荷兰 Analytical Controls（AC）公司（1992）产品有高效毛细色谱精细分离 C_1—C_{13} 的软件系统；美国 HP 公司产品有 HP5880GC 的 PNA Analyzer 等；国内武杰、陆婉贞（1984）发表 C_4—C_{10} 烃类在 OV–101 柱上的保留指数；邹乃忠等（1990，1991）报道汽油气相色谱分析的新进展等；美国于 1998 年修订了对原油轻烃分析的 ASTM 标准 D5134–98。

表 1–1　不同碳数可能含有化合物的个数（引自 AC 公司，1992）

碳数	链烷烃类	环烷烃类	芳香烃类	烯烃类
1	1			
2	1			1
3	1			1
4	2			5
5	3	1		7
6	5	2	1	21
7	9	12	1	52
8	18	38	4	140
9	35	120	8	450
10	75	>400	23	>1000
11	160		53	
12	300		300	

本章第一节介绍了目前已很普及的用 DB–1 或 DB–5 类毛细色谱柱分离原油轻烃的方法及用不同类毛细色谱柱时会产生的区别，此外还介绍了 PTV– 反吹、顶空和萃取稠油中所含轻烃的方法及会引起的失真。第二节重点介绍了 112 种 C_5—C_{13} 轻烃馏分中正构烷烃、异构链烷烃、环烷烃和芳香烃类标样的分析结果，美国 ASTM D5134–98 标准的色谱分离条件和定性结果。

第一节　原油中 C_5—C_7 轻烃的气相色谱分离分析方法和化合物的定性

一、原油中 C_5—C_7 轻烃的气相色谱分离分析方法和化合物的定性

由表 1-1 可见，原油中 C_5—C_7 的烃类化合物个数理论上可能分别有 4、8 和 22 个（不计稀烃），用目前已很普及的非极性毛细色谱柱分析原油轻烃，实际上可得 C_5—C_7 的烃类化合物峰分别为 4、8、17 个，我国东海平湖 4 井 3805 ～ 3901m 原油 C_4—C_7 的轻烃色谱见图 1-1，分析时采用的色谱条件为：Agilent 6890N GC，采用恒压模式，载气为氮气，前置压力 110kPa，平均线速度 14cm/s；色谱柱为 HP PONA 柱 50m × 0.20mm × 0.5μm；炉温程序：35℃恒温 10min，以 0.5℃ /min 速率升至 60℃，再以 2.0℃ /min 升至 200℃，然后以 4℃ /min 升至 280℃，恒温 5min，分流比为 100 ： 1。

由图 1-1 可见，C_5—C_7 的烃类化合物峰大多数可达到基线分离，但仍有 3 个左右的共逸出峰，改变色谱条件会改变各峰的保留位置，George 2002 年报导同一油样分别用非极性的 DB-1 和含 5% 苯基的甲基硅酮柱 DB5MS 测定的结果（图 1-2），用 DB-1 柱分析时的色谱条件为：柱长 60m，柱内径 0.25mm，固定液膜厚 0.25μm，色谱炉温为：始温 10℃恒 2min 后，以 4℃ /min 升至 300℃。DB5MS 柱的色谱条件为：柱长 60m，柱内径 0.25mm，固定液膜厚 0.25μm，色谱炉温为：始温 -20℃恒 6min 后，以 10℃ /min 升至 30℃恒 15min，再以 4℃ /min 升至 310℃。

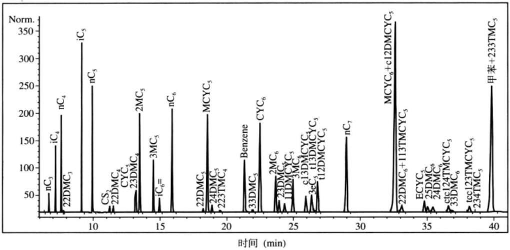


图 1-1　平湖四井原油的轻烃色谱图

22DMC_3—2，2- 二甲基丙烷；CS_2—二硫化碳；22DMC_4—2，2- 二甲基丁烷；2MC_5—2- 甲基戊烷；3MC_5—3- 甲基戊烷；iC_6=—1= 己烯；22DMC_5—2，2- 二甲基戊烷；MCYC_5—甲基环戊烷；24DMC_5—2，4- 二甲基戊烷；223TMC_5—2，2，3- 三甲基戊烷；Benzene—苯；33DMC_5—3，3- 二甲基戊烷；CYC_6—环己烷；2MC_6—2- 甲基己烷；23DMC_5—2，3- 二甲基己烷；11DMCYC_5—1，1- 二甲基环戊烷；3MC_6—3- 甲基己烷；c13DMCYC_5—顺 -1，3- 二甲基环戊烷；t13DMCYC_5—反 -1，3- 二甲基环戊烷；3eC_5—3- 乙基戊烷；t12DMCYC_5—反 -1，2- 二甲基环戊烷；MCYC_6+c12DMCYC_5—甲基环己烷 + 顺 -1，2- 二甲基环戊烷；22DMC_6+113TMCYC_5—2，2- 二甲基己烷 +1，1，3- 三甲基环戊烷；ECYC_5—乙基环戊烷；25DMC_6—2，5- 二甲基己烷；24DMC_6—2，4- 二甲基己烷；ctc124TMCYC_5—顺，反，顺 -1，2，4- 三甲基环戊烷；33DMC_6—3，3- 三甲基己烷；ttc123TMCYC_5—反，顺，顺 -1，2，3- 三甲基环戊烷；234TMC_5—2，3，4- 三甲基戊烷；甲苯 +233TMC_5—甲苯 +2，3，3- 三甲基戊烷

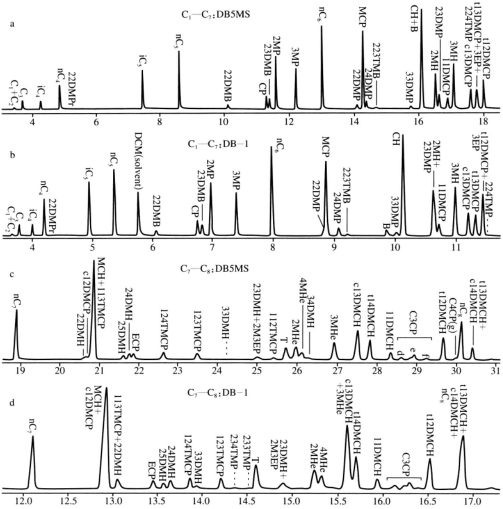


图 1-2　同一油样分别用 DB-1 和 DB5MS 柱分析的对比图（引自 George，2002）

22DMPr—2，2- 二甲基丙烷；22DMB—2，2- 二甲基丁烷；CP—环戊烷；33DMB—3，3- 二甲基丁烷；2MP—2- 甲基戊烷；3MP—3- 甲基戊烷；22DMP—2，2- 二甲基戊烷；MCP—甲基环戊烷；24DMP—2，4- 二甲基戊烷；223TMB—2，2，3- 三甲基丁烷；33DMP—3，3- 二甲基戊烷；CH+B—环已烷 + 苯；2MH—2- 甲基已烷；23DMP—2，3- 二甲基戊烷；11DMCP—1，1- 二甲基环戊烷；3MH—3- 甲基已烷；c13DMCP—顺 -1，3- 二甲基环戊烷；224TMP—2，2，4- 三甲基戊烷；t13DMCP—反 -1，3- 二甲基环戊烷；3EP—3- 乙基戊烷；t12DMCP—反 -1，2- 二甲基环戊烷；22DMH—2，2- 二甲基已烷；c12DMCP—顺 -1，2- 二甲基环戊烷；MCH—甲基环已烷；113TMCP—1，1，3- 三甲基环戊烷；25DMH—2，5- 二甲基已烷；24DMH—2，4- 二甲基已烷；ECP—乙基环戊烷；124TMCP—1，2，4- 三甲基环戊烷；123TMCP—1，2，3- 三甲基环戊烷；33DMH—3，3- 二甲基已烷；23DMH—2，3- 二甲基已烷；2M3EP—2- 甲基 -3- 乙基戊烷；112TMCP—1，1，2- 三甲基环戊烷；T—甲苯；2MHe—2- 甲基庚烷；4MHe—4- 甲基庚烷；34DMH—3，4- 二甲基已烷；3MHe—3- 甲基庚烷；c13DMCH—顺 -1，3- 二甲基环已烷；t14DMCH—反 -1，4- 二甲基环已烷；11DMCH—1，1- 二甲基环已烷；C3CP—C3 环戊烷；t12DMCH—反 -1，2- 二甲基环已烷；C4CP（g）—C4 环戊烷（g）；c14DMCH—顺 -1，4- 二甲基环已烷；t13DMCH—反 -1，3- 二甲基环已烷

由图 1-2 可见，由于色谱条件不同，化合物的出峰顺序会有明显的变化，在极性相对较大的 DB5MS 柱上，极性相对较大的芳香烃类化合物苯、甲苯因在固定液中停留时间相

对较长，而导致其保留时间滞后，苯（B）与环己烷（CH）共逸出，甲苯（T）的保留住置在 23DMH+2M3EP 之后，而在非极性的 DB−1 柱上，苯（B）在环己烷（CH）之前逸出，甲苯也在 23DMH+2M3EP 之前逸出。

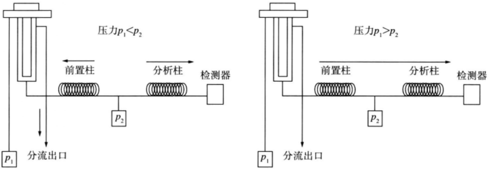
图 1−1 采用的色谱柱为 HP PONA 柱 50m × 0.20mm × 0.5μm，它是专用于分析汽油馏分的非极性色谱柱，因柱内径较细（0.2mm），且固定液膜厚度较大（0.5μm），其柱效很高，例如按正戊烷计算（35℃）可达约 821000 左右的塔板数，2，3− 二甲基丁烷和环戊烷的分离度达 0.835，用来分析原油轻烃效果甚好，最明显的是在 C_5—C_7 段较难分离的 2，3− 二甲基戊烷（23DMCP）与 2− 甲基己烷（2MH）可达基线分离，3− 乙基戊烷在反 1，3− 二甲基环戊烷及反 1，2− 二甲基环戊烷之间呈肩峰出现，诚然，若采用 PONA100m、150m 色谱柱或二维色谱等方法可得更好的原油轻烃分离效果，但迄今图 1−1 的分离效果已基本上能满足地球化学应用研究的需要。

二、“PTV、反吹”色谱分析法

在分析原油轻烃时，将原油直接注入色谱仪的汽化室是唯一的最佳不产生失真的方法，但同时分子量较重的非烃组分对非极性色谱柱的寿命影响非常大，这可用“反吹”的分析技术加以解决，各公司产品的反吹用装置不同，但基本原理相似，现以美国 Agilent 公司产品为例做一简介。

仪器与色谱条件 ：

美国 Agilent 6890 气相色谱仪，配有二套电子压力控制器（EPC）p_1 和 p_2 及程序升温进样器装置（PTV）（图 1−3）。



反吹时的示意图　　　　反吹之前的示意图

图 1−3　色谱仪载气流系统反吹时和反吹前的示意图

由图 1−3 所示的两套电子压力控制器 p_1 和 p_2 及程序升温进样装置（PTV）的控制原理可以看到，开始设 PTV 为 200℃，压力为 $p_1>p_2$，样品随载气流入色谱柱，当所需的组分全部流入分析柱之后，$p_1<p_2$，此时，分析柱继续分离已流入的较轻组分，而较重的组分全部经前处置柱反冲出去。同时，在汽化室 200℃时，样品中未被汽化的重组分也在 350℃高温下被汽化后反吹出汽化室，使色谱柱得以保护。

原油直接注入汽化室，采用 Agilent 生产的 50m PONA 柱。载气为氦气。柱温 ：35℃恒 30min 后，以 2℃/min 的升温速率升至 60℃，再以 8℃/min 升至 200℃并恒 15min。

PTV 汽化室 ：200℃恒 30min 后，以 50℃/min 的升温速率升至 350℃并恒 45min。

检测室：250℃。分流比：200 ： 1 保持 2min 后，改为节约方式 15 ： 1。

所得色谱图 1–4，其色谱峰定性见表 1–2（肖庭荣，2001）。

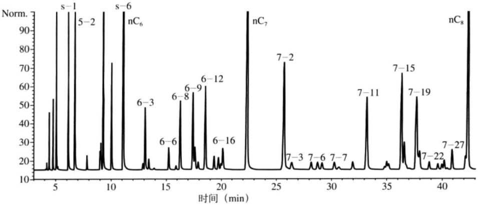


图 1–4　用 PTV 切割反吹法分析的轻烃色谱图

对轻组分定性的结果见表 1–2。

表 1–2　轻烃定性表

序号	化合物	序号	化合物	序号	化合物	序号	化合物
5–1	异戊烷	6–9	2–甲基己烷	7–5	2，5–二甲基己烷 2，2，3–三甲基戊烷	7–19	1 顺 3–二甲基环己烷
5–2	正戊烷	6–10	2，3–二甲基戊烷			7–20	3–甲基庚烷 +1 顺 2 反 3–三甲基环戊烷
5–3	2，2–二甲基丁烷	6–11	1，1–二甲基环戊烷	7–6	2，4–二甲基己烷		
5–4	环戊烷	6–12	3–甲基己烷	7–7	1 反 2 顺 4–三甲基环戊烷	7–21	3–乙基己烷 1 反 4–二甲基环己烷
5–5	2，3–二甲基丁烷	6–13	1 顺 3–二甲基环戊烷	7–8	3，3–二甲基己烷		
5–6	2–甲基戊烷	6–14	1 反 3–二甲基环戊烷	7–9	1 反 2 顺 3–三甲基环戊烷	7–22	1，1–二甲基环己烷
5–7	3–甲基戊烷	6–15	3–乙基戊烷	7–10	2，3，4–三甲基戊烷	7–23	2，2，5–三甲基己烷 1 反 3–乙基环戊烷
6–1	正己烷	6–16	1 反 2–二甲基环戊烷	7–11	甲苯 +2，3，3–三甲基戊烷		
6–2	2，2–二甲基戊烷	6–17	2，2，4–三甲基戊烷	7–12	1，1，2，–三甲基环戊烷	7–24	顺 1，3–乙基环戊烷
6–3	甲基环戊烷	7–1	正庚烷	7–13	2，3–二甲基己烷	7–25	1 反 2–乙基环戊烷
6–4	2，4–二甲基戊烷	7–2	甲基环己烷 +1 顺 2–二甲基环戊烷	7–14	2–甲基，3–乙基戊烷	7–26	2，2，4–三甲基己烷 1，1–乙基环戊烷
6–5	2，2，3–三甲基丁烷			7–15	2–甲基庚烷		
6–6	苯	7–3	1，1，3–三甲基环戊烷 +2，2–二甲基己烷	7–16	4–甲基庚烷 +3–甲基 –3–乙基戊烷	7–27	1 反 2–二甲基环己烷
6–7	3，3–二甲基戊烷					7–28	1 顺 2 顺–三甲基环戊烷
6–8	环己烷	7–4	乙基环戊烷	7–17	3，4–二甲基己烷	7–29	1 反 3–二甲基环己烷 1 顺 4–二甲基环己烷
				7–18	1 顺 2 反 4–三甲基环戊烷 +1 顺 2 顺 4–三甲基环戊烷		
						8–1	正辛烷

"PTV、反吹"色谱分析法的重复性检验，用 Aldrich 生产的正已烷、2，4- 二甲基戊烷、2- 甲基已烷、2、3- 二甲基戊烷、3- 甲基已烷、正庚烷、甲基环已烷、乙基环戊烷、甲苯九种标样，进行三次平行测定结果，9 个标样的质量分数为 6.44% ～ 14.48%，其相对偏差小于 8.5 %，在 SY/T 5120—1997 规定的色谱误差范围之内（中华人民共和国行业标准，1997）。

用塔里木轻质原油作重复性实验结果，三次分析由峰编号 5-1 至 8-1 共 62 个峰的平均相对偏差分布范围为 0.22% ～ 8.53%，平均为 2.15%。

用此方法分析轻烃，能准确控制反吹时间、压力，使重组分未被汽化或汽化后尚未进入分析柱就被反吹出色谱仪，这样就减少了对色谱柱的污染，可延长色谱柱寿命，缩短分析周期，提高工作效率。此外，<C_9^+ 较轻组分的分离度能达到美国 1998 年 ASTM：D5134-98 的水平，并有良好的重复性（肖廷荣，2001）。

三、"顶空"分析法及其失真

顶空分析法是测定复杂混合物中挥发组分的常用方法之一。用来测定原油中轻烃组分时，其工作原理是将定量原油盛入一密封的玻璃小瓶中，加一定温度使轻烃挥发，在小瓶液面顶部空间内形成一挥发组分的混合气体，它们是按化合物各自的饱和蒸气分压按比例混合的，抽取一定量的顶空气体注入色谱仪汽化室，分析原油中的轻烃组分。

目前各公司已有多种做顶空分析的进样装置产品，意大利的 FISONS 8500 气相色谱仪，配有 HS800 顶空自动进样装置。采用的色谱柱、炉温均与上述"PTV、反吹"法一致，汽化室 220℃ ，检测室 250℃，分流比 120 ：1，样品加入密封的瓶中加热 60℃，恒温 10min，取样品瓶中顶部的气体注入汽化室。

采用上述色谱条件，做油样的顶空分析，分离效果基本上达到美国 1998 年发表的 ASTM：D5134-98 的水平，仅 3- 乙基戊烷处分离效果略差，出现一个台肩（图 1-5）。

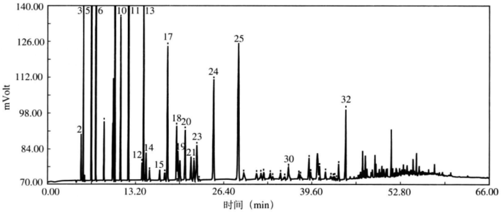


图 1-5　顶空分析法的轻烃色谱图

用九个标样做重复性实验结果，标样的质量分数范围为 6.44% ～ 14.48%，其平均相对偏差为 2.03% ～ 7.88%，均在 SY/T 5120—1997 规定的色谱分析误差范围之内。

一个油样经三十多组条件试验的结果可知，当加热 40℃、进样量 40μL、样品量分别为 1mL、2mL、3mL 时，化合物的峰面积及平均相对偏差值分布范围为 0.2% ～ 31.6%，与

加热 60℃和 80℃时的对应值（2.9% ~ 13.4%，1.5% ~ 11.1%）相比，平均相对偏差值分布范围大，且其最大值已超过 SY/T 5120—1997 规定的误差范围，这可能是样品在 40℃温度下，因化合物蒸气压低，使顶空中化合物的浓度过稀而使误差偏大，故样品瓶加热温度 40℃似不可取。

进一步选用八个不同类型化合物（直链烷烃、支链烷烃、环烷烃、芳香烃）相除的比值（2- 甲基丁烷 / 正戊烷、3- 甲基戊烷 / 正己烷、苯 / 正己烷、苯 / 环己烷、甲基环己烷 / 正庚烷、甲苯 / 正庚烷、二甲基环戊烷 / 正庚烷、三甲基己烷 / 正庚烷）来检验误差大小。其标准偏差都在 0.03% 之内。这种良好的重复性说明这些比值已具备作为地球化学参数所需的精度。

另一方面，色谱条件相同，当改变样品瓶加热温度、样品瓶中的样品量或进样量时，其结果存在一定的误差。这也说明，以往在做“油顶气”分析时不注意严格控制加热温度、样品量和进样量会引起较大的分析误差，是不可取的。

在试验中，也尝试了“生物降解油”的顶空分析，因这种样品黏度高，不能直接用注射器注入色谱仪的进样器，又因轻烃会在前处理过程中挥发掉。因此，本方法可为研究生物降解油的降解程度和生物降解对轻烃地球化学参数的影响提供一种新的分析手段。它具有操作流程短、省时、干扰因素少、重复性好、色谱柱寿命长等优点（肖廷荣，2001）。

用采自大庆、塔里木、江汉、吐哈、大港和东海六个油区的原油样十个和上述九种标样分别用“反吹”、“顶空”两种方法分析，然后计算各种地球化学参数值，两种方法测定参数值之间的相对偏差（%）在 ±1% ~ 25%，九种标样测定参数值之平均值见表 1-3。

表 1-3　九个标样用两种方法测定的误差值

地球化学参数	2，4/2，3DMC5	K_1	nC_7/MCC6	nC_7/ECYC5	2MC6/ECYC5	3MC6/ECYC5	TOL/2MC6	TOL/nC_7	ECYC5/MCYC6
化合物沸点（℃）	80.5/89.4	(90+89.4) / (90.7+80.5)	98.8/101.1	98.8/103	90/103	90.7/103	110.6/90	110.6/98.8	103/101.1
绝对偏差平均值	−0.76	0.29	−0.51	−0.51	−1.61	−1.26	1.14	0.88	0.22
相对偏差平均值（%）	−7.21	4.04	−3.72	−5.47	−11.77	−10.25	15.54	10.35	1.80

注：2，4DMC5—2，4- 二甲基戊烷；K_1—（2MC6+2，3DMC5）/（3MC6+2，4DMC5）；nC_7—正庚烷；MCC6—甲基环己烷；ECYC5—乙基环戊烷；TOL—甲苯；3MC6—3- 甲基己烷；余类推；80.5/89.4—分子是 2，4-DMC5 的沸点，分母是 2，3-DMC5 的沸点；余类推

由表 1-3 可见，相对偏差平均值的范围为 -11.77% ~ 15.54%，数值为正的是“反吹”测定值大于“顶空”测定值，负的则反之，产生失真的原因显然因“顶空”分析的样品是来自原油液面上部的气体，化合物在气液两相间的分配系数与化合物的极性、沸点等有关。

因此，在做地球化学研究时，采用“反吹”或“全油”色谱的轻烃资料可信度大。“顶空”或”油顶气”的轻烃分析资料要校正后才能使用。诚然若将两类分析数据合在一起进行综合研究则更不可取。

四、稠油中轻烃的萃取方法

黏稠油的轻馏分必已遭严重的挥发损失，但尚可能有部分轻馏分溶在原油的较重组分

中，或受沥青质的包裹而保存下来，若做“全油色谱”数据失真小，但样品是用微型注射器注入色谱进样器的，黏稠油黏度大很难吸入注射器，用溶剂稀释后再吸入，又会造成注入进样器的轻烃浓度过低而无法检出。为此，需建立一种萃取黏稠油中轻烃的新方法，以便能得到更多样品的轻烃信息。方法应具有效性，只萃取较轻的组分，被萃取部分黏度小易于吸入微量注射器，可用自动进样器进行分析工作，且可缩短轻烃分析的周期和延长色谱柱的使用寿命，分析得到的结果应基本上与用原油做全油色谱的结果相近，误差在允许的范围之内，且方法应具重复性。

选择甲醇作条件试验之一，同一油样分“加试剂萃取”和“不加试剂萃取”两个样分别进行色谱分析，观察其分析结果碳数范围的变化。

BZ25−1−5 原油全油色谱的正构烷烃碳数在 30 以上，经加溶剂萃取后其色谱见图 1−6，正构烷烃碳数在 20 时，强度已很低了，说明溶剂选择性地萃取了较低碳数部分。

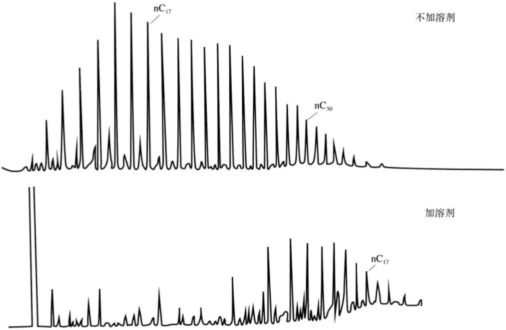


图 1−6　BZ25−1−5 井原油不加溶剂萃取和加溶剂萃取的碳数分布对比图

选择甲醇作条件试验之二，选择三个油样做有效性和重复性的条件试验

	T301	PL14−3−1	BZ25−1−5
相对密度	0.8347	0.888	0.9295

每个油样分“加试剂萃取”和“不加试剂萃取”两个样作为一个对照组，三个对照组共六个样，用达到美国 ASTM（D5134−98）轻烃分析标准水平的分析方法各做三次，一周后，重新取样再做一遍，共计做轻烃色谱分析的条件试验 36 次。对条件试验结果做数据处理和统计研究，将事隔一周的两轮分析结果分别计算 36 个用于轻烃分析的参数值，其中包括正庚烷值、异庚烷值、甲基环己烷指数、环已烷指数及 Mango 提出的 *K* 值和其他参数等，几乎囊括了目前用于轻烃研究的全部地球化学参数值。

1. 有效性分析

表 1–4 是三个对照组两次取样的部分参数有效性统计结果，表明每个油样“加试剂萃取”和“不加试剂萃取”两个样平均值的相对误差小于 4%，占约 95%，仅 TOL/nC$_7$、TOL/1，1DMCC5 的相对误差达 10.9% ~ 16.78%，说明本方法基本上是有效的，仅在测定与极性较大 TOL 有关的参数值时偏高，相对误差约 14% 左右。

表 1–4　三个对照组二次取样的部分参数有效性统计表

井号		H	I	2，4/2，3DMP	K_1	温度（℃）	p_1（%）	p_3（%）	TOL/nC$_7$	TOL/1，1DMCYC$_5$
PL14–3–1	平均值 *A*	20.98	0.67	0.17	1.12	113	21.56	4.35	0.10	1.82
PL14–3–1+CH$_3$OH	平均值 *A*	19.81	0.65	0.17	1.13	114	20.18	4.36	0.18	2.84
	绝对误差	1.17	0.02	–0.01	–0.01	–0.58	1.38	–0.01	–0.08	–1.02
	相对误差（%）	1.44	0.75	–0.97	–0.14	–0.13	1.66	–0.05	–13.92	–10.9
BZ25–1–5	平均值 *A*	22.32	0.73	0.13	1.07	109	20.41	2.80	0.61	15.27
BZ25–1–5+CH$_3$OH	平均值 *A*	21.01	0.70	0.14	1.09	110	17.39	2.62	1.22	26.61
	绝对误差	1.31	0.03	–0.01	–0.02	–0.93	3.01	0.17	–0.61	–11.3
	相对误差（%）	1.51	1.00	–1.61	–0.43	–0.21	3.99	1.59	–16.78	–13.5
T301	平均值 *A*	37.29	3.07	0.36	1.05	125	34.70	5.70		
T301+CH$_3$OH	平均值 *A*	36.07	2.96	0.36	1.05	125	31.39	5.35		
	绝对误差	1.22	0.11	0.01	0.00	0.27	3.31	0.35		
	相对误差（%）	0.83	0.88	0.44	0.01	0.05	2.51	1.59		

H—正庚烷值；I—异庚烷值；K_1—（2- 甲基己烷 +2，3- 二甲基戊烷）/（3- 甲基己烷 +2，4- 二甲基戊烷）；p_1—正庚烷；p_3—3- 乙基戊烷 +3，3- 二甲基戊烷 +2，2- 二甲基戊烷 +2，3- 二甲基戊烷 +2，4- 二甲基戊烷 +2，2，3- 三甲基丁烷。

2. 重复性分析

三个对照组的六个样品，每个样品分析六次，共 216 个参数值，表 1–5 是每个样品二轮六次分析的部分参数重复性统计结果，统计结果标准偏差 / 平均值都小于 10.48%，其中小于 5% 的占 90.7%，主要是含甲苯的参数值重复性相对较差，标准偏差 / 平均值大于 5%，如 ToL/nC$_7$、P$_3$ 等 20 个参数值。说明分析的重复性基本合格，尤其是不含甲苯的参数值重复性较好。

3. 分析黏稠油样品以检验方法的有效性

分析“加溶剂萃取”的黏稠油样 146 个，效果较好的 120 个，占 82%，无效果的 26 个，约占 18%。

三个效果较好的黏稠油样品（LN14、YM7、TZ24）的不加溶剂萃取和加溶剂萃取分析效果的对比见图 1–7。

表 1-5　每个样品二轮六次分析的部分参数重复性统计表

井号		H	I	2，4/2，3DMP	K_1	温度（℃）	P_1（%）	P_3（%）	TOL/nC_7	TOL/1，1DMCYC5	nC_7/1，1DMCYC5	3MC6/1，1DMCYC5
PL14-3-1（0.888g/cm³）	平均值 *A*	20.98	0.67	0.17	1.12	113	21.56	4.35	0.10	1.82	17.86	6.01
	标准偏差 δ	0.26	0.01	0.00	0.02	0.34	0.24	0.08	0.00	0.16	1.15	0.32
	δ/A（%）	1.23	1.65	2.25	1.64	0.30	1.11	1.89	3.03	8.74	6.43	5.30
PL14-3-1+CH_3OH	平均值 *A*	19.81	0.65	0.17	1.13	114	20.18	4.36	0.18	2.84	15.74	5.60
	标准偏差 δ	0.09	0.00	0.00	0.00	0.36	0.13	0.07	0.01	0.20	0.21	0.04
	δ/A（%）	0.47	0.50	2.43	0.31	0.32	0.63	1.60	7.25	6.91	1.36	0.77
BZ25-1-5（0.9295g/cm³）	平均值 *A*	22.32	0.73	0.13	1.07	109	20.41	2.80	0.61	15.27	25.16	5.66
	标准偏差 δ	0.25	0.01	0.00	0.01	0.29	0.24	0.03	0.01	0.32	0.23	0.06
	δ/A（%）	1.11	1.55	1.94	0.48	0.27	1.20	1.11	1.92	2.12	0.90	1.14
BZ25-1-5+CH_3OH	平均值 *A*	21.01	0.70	0.14	1.09	110	17.39	2.62	1.22	26.61	21.82	5.21
	标准偏差 δ	0.23	0.01	0.01	0.02	1.21	0.38	0.13	0.10	2.00	0.60	0.09
	δ/A（%）	1.12	2.13	8.36	1.75	1.09	2.21	5.14	7.90	7.50	2.76	1.76
T301（0.8347g/cm³）	平均值 *A*	37.29	3.07	0.36	1.05	125	34.70	5.70	0.33	12.10	36.10	11.03
	标准偏差 δ	0.25	0.03	0.01	0.02	0.22	0.40	0.29	0.03	1.27	1.11	0.19
	δ/A（%）	0.66	0.87	1.48	1.49	0.18	1.15	5.12	8.05	10.48	3.09	1.75
T301+CH_3OH	平均值 *A*	36.07	2.96	0.36	1.05	125	31.39	5.35	0.56	18.76	33.66	10.57
	标准偏差 δ	0.19	0.03	0.01	0.01	0.39	0.42	0.14	0.04	1.35	0.58	0.14
	δ/A（%）	0.53	1.05	2.62	1.12	0.32	1.33	2.60	7.02	7.17	1.71	1.33

由图 1-7 可见，方法基本上是成功的，当黏稠油中尚保存有较多的轻烃组分时效果好，主要表现在易于进样和切除了沥青质和其他高碳数的组分，有利于延长色谱柱寿命、减少对进样器玻璃衬管的污染，副作用是有失真，将使含苯、甲苯的参数值偏高。若黏稠油中轻组分已损失殆尽，则是无效的。

总之，在分析黏稠油轻烃时，此方法不失为一种新的途径，可以尝试以取得较多的黏稠油轻烃分析资料，尤其是生物降解油的轻烃分析资料。

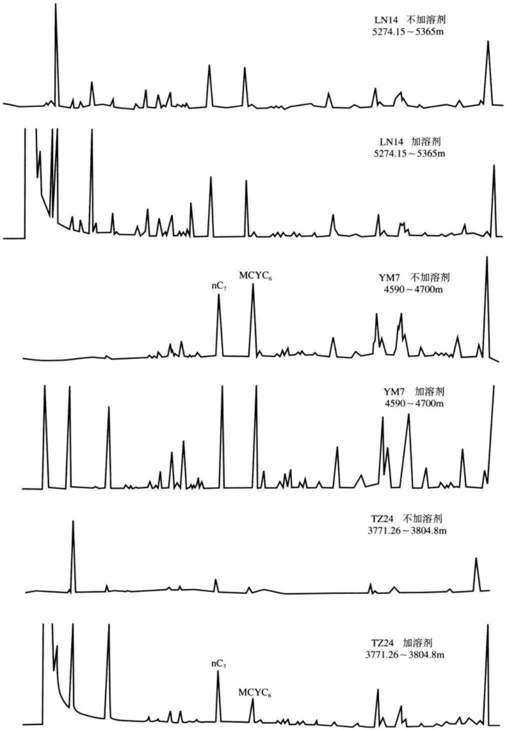


图 1–7　黏稠油样品（LN14、YM7、TZ24）不加溶剂萃取和加溶剂萃取分析效果对比图

第二节　原油中 C_5—C_{13} 轻馏分烃的气相色谱分离分析方法和化合物的定性

一、原油中 C_5—C_{13} 轻馏分烃的气相色谱分离分析方法和化合物的定性

对于轻质油、凝析油来说，C_5—C_{13} 的轻馏分烃几乎占据全油质量的 90% 以上，具有无可置疑的代表性，因其包含的地球化学信息不容忽视而日益受到重视。目前 C_5—C_{13} 轻馏分烃色谱精细分析一般存在两个问题：一是全油直接进样可得到不失真的轻组分分布面貌，但同时分子量较重的非烃组分对色谱柱的寿命影响非常大；二是 nC_8 以后的定性和分离还存在不小的难度。前者可用“反吹”的方法加以解决，推迟“反吹”的时间，即可得到 nC_5—nC_{13} 的分析结果，其色谱条件为：Agilent6890 Plus；采用恒压模式，载气为氮气，前置压力 110kPa，平均线速度 14cm/s；色谱柱为 HP PONA 柱 50m × 0.20mm × 0.5μm；炉温程序为始温 35℃恒温 10min，以 0.5℃ /min 速率升至 60℃，再以 2.0℃ /min 升至 200℃，恒温 5min；PTV 进样器：始温 200℃，恒温 45min，以 50℃ /min 升至 350℃后，恒温 45min. 分流比为 100：1；EPC2：初始流量 0 ml/min，恒温 45min，以 8 ml/min/min 升至 0.8 ml/min/min 恒温 45min。但化合物定性的难点需依靠标样、文献资料等方法进行综合研究。

二、112 个标样的定性成果

色谱峰定性用标样购自美国 Accustandard Inc. 公司生产的 PIANO 混合标样，共三个（ASTM−P−0032、0033、0034），包括芳香烃 38 个、环烷烃 30 个、异构烷烃 35 个，以及原有的 C_5—C_{13} 正构烷烃标样 9 个，共 112 个，其化合物名称和测试数据详见表 1−6 至表 1−8。公司方提供标样名称、混合标样中各化合物的质量百分数及化合物的沸点，但不提供标样的色谱图，即它们的保留时间和在色谱柱上流出的先后顺序。表中测定值是购得标样后加入适量的 nC_5—nC_{13} 标样和内标 $t2C_4$=，进行色谱分析后，测定的各化合物保留时间、用内标计算混合标样内的各化合物质量百分数及计算的保留指数 Kovats 值。在对照公司方提供的数据定性时，发现有误，这是始料未及的，首先美 Accustandard Inc. 公司提供的，1，1−、trans−1，2−、cis−1，3−、trans−1，3−Dimethylcyclopentane 的质量百分数分别为 2.9719、0.5373、3.5206、3.23，按此用 PONA 柱分析时，这四个二甲基环戊烷的色谱峰，强度最低的应是 trans−1，2−Dimethylcyclopentane，强度最高的应是 cis−1，3−Dimethylcyclopentane，从分析结果看，trans−1，2−Dimethylcyclopentane 的出峰位置将在 cis−1，3− Dimethylcyclopentane 之前，这是错的，与多种文献资料如 ASTM D−5134−98 等不符，显然公司提供 trans−1，2−、cis−1，3− Dimethylcyclopentane 的质量百分数有误。其次，公司提供的 3，3−Diethylpentane 沸点为 270.84F°，折 132.68℃，据荷兰 AC 公司资料、烃类 PONA 分析资料常数表、美国 ACD Lab. 的资料，该化合物的沸点均为 146.19℃左右。

芳香烃混合标样（ASTM−P−0033）加正构烷烃标样色谱见图 1−8，其定性见表 1−6。

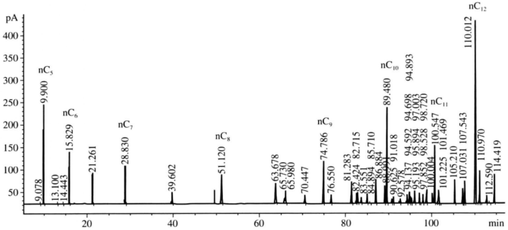


图 1-8 芳香烃混合标样（ASTM-P-0033）加正构烷烃标样色谱图

表 1-6 芳香烃加正构烷烃标样数据表

序号	标样名称	Accustandard Inc. 公司		测定	计算	计算
		B.P（F⁰）	*W*（%）	Rt	RI	*W*（%）
	t2C4=			7.682		
	nC_5			9.900	500.00	
	nC_6			15.829	600.00	
1	苯	176.17	7.15	21.261	641.78	5.18
	nC_7			28.830	700.00	
2	甲苯	231.12	4.16	39.601	748.32	3.15
	nC_8			51.120	800.00	
3	乙基苯	277.14	6.72	63.678	853.06	6.00
4	m- 二甲基苯	282.38	1.93	65.730	861.73	1.63
5	p- 二甲基苯	281.03	4.22	65.980	862.79	3.78
6	o- 二甲基苯	291.95	2.29	70.447	881.67	2.11
	nC_9			74.786	900.00	
7	异丙基苯	306.31	2.05	76.550	912.00	1.98
8	正丙基苯	318.59	4.90	81.283	944.22	4.80
12	1-M-3- 乙基苯（m-Xe）	322.34	2.49	82.424	951.98	2.15
11	1-M-4- 乙基苯（p-Xe）	323.57	2.12	82.715	953.96	2.34
10	1，3，5- 三甲基苯	328.48	1.23	83.551	959.65	1.24
13	1-M-2- 乙基苯（o-Xe）	329.27	2.00	84.894	968.79	2.18

续表

序号	标样名称	Accustandard Inc. 公司		测定	计算	计算
		B.P（F⁰）	W（%）	Rt	RI	W（%）
9	1，2，4－三甲基苯	336.82	2.33	86.884	982.33	7.05
17	叔－丁基苯	336.40	4.33	86.884	982.33	7.05
14	异丁基苯	342.96	3.53	88.991	996.67	3.80
	nC_{10}			89.480	1000.00	
16	仲－丁基苯	343.94	2.18	89.480	1000.00	2.02
28	1-M-3-异丙基苯	388.40	0.74	90.625	1010.35	0.77
30	1-M-4-异丙基苯	350.78	1.23	91.018	1013.90	1.29
26	1-M-2-异丙基苯	347.40	0.78	92.578	1027.99	0.85
27	1-M-3-正丙基苯	359.62	1.65	94.137	1042.08	1.70
29	1-M-4-丙基苯	362.16	1.66	94.592	1046.19	1.56
15	正丁基苯	361.89	2.11	94.698	1047.15	2.37
22	1，3-DM-5-乙基苯	370.76	1.23	94.893	1048.91	1.35
18	1，2-二乙基苯	326.16	0.85	95.193	1051.62	0.94
25	1-M-2-丙基苯	364.95	2.39	95.894	1057.96	2.48
23	1，4-DM-2-乙基苯	368.29	2.01	97.003	1067.98	1.99
20	1，2-DM-4-乙基苯	373.06	1.74	97.852	1075.65	1.80
21	1，3-DM-2-乙基苯	374.02	1.25	98.528	1081.76	1.32
32	2-M-丁基苯	386.00	2.52	98.720	1083.49	2.62
19	1，2-DM-3-乙基苯	381.04	1.95	100.004	1095.09	1.99
	nC_{11}			100.547	1100.00	
24	1，2，4，5-四甲基苯	316.24	0.51	101.255	1107.48	0.48
33	反-1-丁基-4-甲基苯	390.00	2.35	101.469	1109.74	2.71
31	戊基苯	401.72	4.39	105.210	1149.27	4.68
34	反-1-丁基-3，5-二甲基苯	400.00	2.40	107.031	1168.51	2.79
35	反-1-丁基-4-乙基苯	410.00	3.71	107.543	1173.91	4.23
	nC_{12}			110.012	1200.00	
37	1，3，5-三乙基苯	424.00	4.82	110.970	1211.73	5.69
36	1，2，4-三乙基苯	423.86	1.26	112.590	1231.57	1.41
38	已基苯	439.00	4.81	114.419	1253.97	5.44
	nC_{13}			118.178	1300.00	

注：序号为混合标样的序号；B.P—化合物沸点。

环烷烃混合标样（ASTM–P–0034）加正构烷烃标样色谱见图 1–9，其定性见表 1–7。

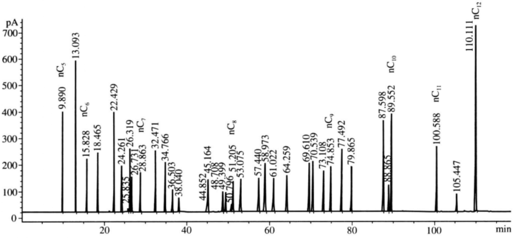


图 1–9　环烷烃混合标样（ASTM–P–0034）加正构烷烃标样色谱图

表 1–7　环烷烃加正构烷烃标样数据表

序号	标样名称	Accustandard Inc. 公司		测定	计算	计算
		B.P（F⁰）	W（%）	Rt	RI	W（%）
	nC_5			9.890	500.00	
1	环戊烷	120.67	6.04	13.093	553.94	5.02
	nC_6			15.828	600.00	
2	甲基环戊烷	161.25	3.18	18.465	620.23	2.81
3	环己烷	177.29	6.45	22.429	650.64	6.03
4	1，1–DM– 环戊烷	190.12	2.97	24.261	664.70	2.86
5	顺 –1，3–DM– 环戊烷	195.39	3.52	25.835	676.77	0.21
6	反 –1，3–DM– 环戊烷	197.36	0.54	26.319	680.48	2.23
7	反 –1，2–DM– 环戊烷	197.10	3.23	26.731	683.64	2.31
	nC_7			28.863	700.00	
8	甲基环己烷	204.82	5.22	32.471	716.15	5.06
9	乙基环戊烷	218.24	4.38	34.766	726.42	4.24
10	ctc–1，2，4–TM– 环戊烷	228.72	1.93	36.503	734.20	1.87
11	ctc–1，2，3–TM– 环戊烷	230.40	1.22	38.040	741.08	1.20
12	cct–1，2，4–TM– 环戊烷	242.12	1.06	44.852	771.57	1.03
13	t–1，4–DM– 环己烷	246.93	3.26	45.164	772.96	3.27
14	1–E–1–M– 环戊烷	250.74	2.07	48.708	788.82	2.11
15	t–1，2–DM– 环己烷	254.15	1.93	49.399	791.92	1.97
16	ccc–1，2，3–TM– 环戊烷	230.45	0.78	50.796	798.17	0.75

续表

序号	标样名称	Accustandard Inc. 公司		测定	计算	计算
		B.P（F⁰）	W（%）	Rt	RI	W（%）
	nC_8			51.205	800.00	
17	异丙基环戊烷	267.70	3.63	53.075	807.91	3.66
18	c-1，2-DM-环己烷	265.51	3.80	57.440	826.37	3.95
19	正丙基环戊烷	247.19	3.94	58.973	832.85	7.96
20	ccc-1，3，5-TM-环己烷	281.14	3.78	58.973	832.85	7.96
21	ctt-1，2，4-TM-环己烷	286.23	3.70	61.022	841.51	3.84
22	ctc-1，2，4-TM-环己烷	298.00	4.50	64.259	855.20	3.91
23	1，1，4-TM 环己烷	286.19	3.74	69.610	877.83	4.67
24	1，1，2-TM-环己烷	294.80	4.38	70.539	881.76	4.63
25	异丁基环戊烷	298.40	3.30	73.108	892.62	3.42
	nC_9			74.853	900.00	
26	异丙基环己烷	310.23	5.03	77.492	917.95	5.31
27	正丁基环戊烷	313.81	3.12	79.865	934.10	3.35
28	异丁基环己烷	340.32	6.80	78.598	986.71	7.61
29	t-1-M-2-丙基环己烷	350.00	1.60	88.865	995.33	1.73
	nC_{10}			89.552	1000.00	
	nC_{11}			100.588	1100.00	
30	t-1-M-2-（4MP）环戊烷	360.00	0.90	105.447	1151.02	1.03
	nC_{12}			110.111	1200.00	

异构链烷烃混合标样（ASTM-P-0032）加正构烷烃标样色谱见图 1-10，其定性见表 1-8。

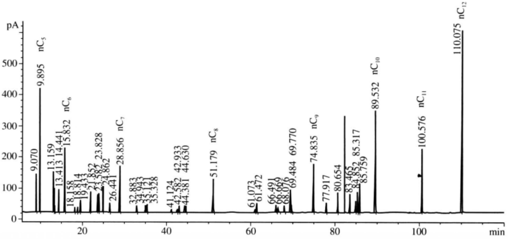


图 1-10 异构链烷烃混合标样（ASTM-P-0032）加正构烷烃标样色谱图

表 1–8　异构链烷烃加正构烷烃标样数据表

序号	标样名称	Accustandard Inc. 公司		测定	计算	计算
		B.P（F^0）	*W*（%）	Rt	RI	*W*（%）
1	异戊烷	82.10	5.86	9.070	453.93	3.43
	正戊烷			9.895	500.00	
2	2，3–DM– 丁烷	193.61	6.21	13.159	554.98	5.26
3	2– 甲基戊烷	140.47	3.85	13.413	559.26	3.09
4	3– 甲基戊烷	145.89	3.72	14.441	576.57	3.14
	正己烷			15.832	600.00	
5	2，2–DM– 戊烷	174.54	0.86	18.158	617.86	0.86
6	2，4–DM– 戊烷	176.89	0.85	18.814	622.90	0.83
7	2，2，3–TM– 丁烷	177.58	2.17	19.433	627.65	2.17
8	3，3–DM– 戊烷	186.91	3.98	21.852	646.22	3.98
9	2–M– 己烷	194.09	3.91	23.582	659.51	3.75
10	2，3–DM– 戊烷	196.36	4.06	23.828	661.39	4.00
11	3–M– 己烷	197.32	6.02	24.862	669.33	5.59
12	3–E– 戊烷	200.25	1.95	26.441	681.46	1.93
	正庚烷			28.856	700.00	
13	2，2–DM– 己烷	224.31	1.72	32.883	718.04	1.81
14	2，5–DM– 己烷	228.39	2.04	34.943	727.27	2.13
15	2，2，3–TM– 戊烷	229.71	2.03	35.121	728.07	2.06
16	2，4–DM– 己烷	228.97	2.16	35.328	728.99	2.31
17	2，3–DM– 己烷	240.09	0.94	41.124	754.96	0.95
18	2–M– 庚烷	243.16	0.93	42.582	761.49	0.97
19	4–M– 庚烷	243.88	2.03	42.933	763.06	2.18
20	3–M– 庚烷	246.06	2.15	44.381	769.55	2.35
21	3–E– 己烷	245.36	2.02	44.630	770.66	2.14
	正辛烷			51.179	800.00	
22	2，5–DM– 庚烷	276.80	1.04	61.073	841.83	1.09

续表

序号	标样名称	Accustandard Inc. 公司		测定	计算	计算
		B.P (F^0)	*W* (%)	Rt	RI	*W* (%)
23	3，5–DM– 庚烷	276.80	2.06	61.472	843.51	3.42
24	3，3–DM– 庚烷	278.62	0.97	66.084	863.01	2.36
25	2，3–DM– 庚烷	284.90	2.11	66.491	864.73	0.96
26	3，4–DM– 庚烷	285.10	1.96	66.669	865.48	0.98
27	2–M– 辛烷	289.87	1.72	68.076	871.43	1.89
28	3–M– 辛烷	289.87	6.08	69.484	877.38	6.82
29	3，3–DE– 戊烷	270.84	2.13	69.770	878.59	2.42
	正壬烷			74.835	900.00	
30	2，2–DM– 辛烷	314.40	2.05	77.917	920.97	2.29
31	3，3–DM– 辛烷	322.20	4.21	80.654	939.59	4.74
32	2，3–DM– 辛烷	327.76	3.92	83.465	958.72	4.37
33	2–M– 壬烷	332.60	2.31	84.852	968.16	2.56
34	3–E– 辛烷	331.70	4.11	85.317	971.32	4.62
35	3–M– 壬烷	334.40	5.86	85.759	974.33	6.57
	nC_{10}			89.532	1000.00	
	nC_{11}			100.576	1100.00	
	nC_{12}			110.075	1200.00	

三、ASTM D5134–98 的色谱分离和定性

美国 ASTM（the American Society for Testing and Materials）成立于 1898 年，是世界上最大的民间标准研制组织之一，具有权威性，ASTM D5134–98 是 1998 年发布的用毛细色谱精细分离原油石脑油至正壬烷的标准测试方法，对分析原油轻馏分的定性有重要的参考价值。它采用的色谱条件如下：色谱柱为甲基硅酮键合相的熔融弹性毛细柱；氦气作载气，在 35℃时平均线速度为～ 23cm/s；炉温程序是始温 35℃ ±0.5℃，注入前炉温的平衡时间为 5min，恒温 30min 后，以 2℃ /min 速率升至 200℃，再恒温 10min。

进样器温度 200℃，分流比 200:1，进样量 0.2 ～ 1μL。氢火焰检测器温度为 250℃。

测定石脑油的参考用色谱图见图 1–11，其定性见表 1–9。

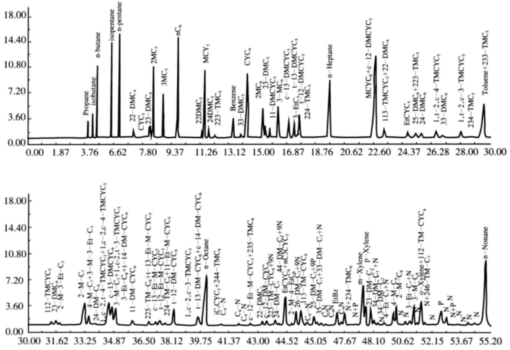


图 1-11　ASTM D5134-98 测定石脑油的参考用色谱图

N—环烷烃；P—异构链烷烃

表 1-9 中 Kovats 保留指数 @35℃，是 30min 前炉温恒于 35℃时，计算的化合物 Kovats 保留指数，采用恒温条件下 Kovats 保留指数的计算公式（Kovats，1964）。

$$I_{iso}=100N+100[(\text{Log}\ t'_{R(A)}-\text{Log}\ t'_{R(N)})/(\text{Log}\ t'_{R(N+1)}-\text{Log}\ t'_{R(N)})]$$

式中　I_{iso}——色谱炉温处于恒温条件下流出化合物的 Kovats 指数值；

N、$N+1$——分别为化合物保留时间左、右两侧的正构烷烃碳数；

$t'_{R(A)}$——化合物的实际保留时间，即等于化合物保留时间减甲烷的保留时间；

$t'_{R(N)}$——nC_N 的实际保留时间，即等于 nC_N 保留时间减甲烷的保留时间；

$t'_{R(N+1)}$——nC_{N+1} 的实际保留时间，即等于 nC_{N+1} 保留时间减甲烷的保留时间。

程序升温保留指数是大于 30min、炉温处于 2℃ /min 程序升温时计算的化合物保留指数，程序升温保留指数的计算公式如下（Dool，1963）。

$$I_{prog}=100N+100[(t_{R(A)}-t_{R(N)})/(t_{R(N+1)}-t_{R(N)})]$$

式中　I_{prog}——色谱炉温处于程序升温条件下流出化合物的保留指数值；

N、$N+1$——分别为化合物保留时间左、右两侧的正构烷烃碳数；

$t_{R(A)}$、$t_{R(N)}$、$t_{R(N+1)}$——分别为化合物和化合物左、右两侧正构烷烃的保留时间。

表 1-9，在保留时间 29.49min 为 Toluene（甲苯）流出时，正值色谱由恒温转为程序升温的转折点，在此附近化合物的保留指数作些调整，上角 A 为由 nC_6 和 nC_7 计算公式外推的值，上角 B 是由 nC_8 和 nC_9 计算公式外推的值。在保留时间 49.1min、49.29min 处，* 代表两化合物为立体异构体。

表 1–9　ASTMD5134–98 石脑油的定性表（引自 ASTM D5134–98）

化合物名称	保留时间(min)	Kovats 保留指数 @35℃	程序升温保留指数	化合物名称	保留时间(min)	Kovats 保留指数 @35℃	程序升温保留指数	化合物名称	保留时间(min)	Kovats 保留指数 @35℃	程序升温保留指数
Methane	3.57	100.0		33DMC5	13.34	654.8		ctc123TMCYC5	28.01	744.9^A	
Ethane	3.65	200.0		CYC6	14.19	658.3		234TMC5	28.70	747.8^A	
Propane	3.84	300.0		2MC6	15.20	667.8		TOL+233TMC5	29.49	751.1^A	730.2^B
Isobutane	4.14	367.3		23DMC5	15.35	669.1		112TMCYC5	31.21		741.7^B
n–Butane	4.39	400.0		11DMCYC5	15.61	671.4		23DMC6	31.49		743.6^B
22DMC3	4.53	415.5		3MC6	16.18	676.2		2M3EtC5	31.69		744.9^B
iC_5	5.33	475.5		1c3DMCYC5	16.88	681.8		2MC7	33.06		754.1^B
nC_5	5.84	500.0		1t3DMCYC5	17.22	684.4		4MC7+3M3EtC5	33.34		756.0^B
22DMC4	6.81	536.2		3EC5	17.44	686.1		34DMC6	33.49		757.0^B
CYC5	7.83	564.1		1t2DMCYC5	17.57	687.0		cct124TMCYC5+ ccc124TMCYC5	33.73		758.6^B
23DMC4	7.89	565.5		224TMC5	17.80	688.7		c13DMCYC6	34.45		763.4^B
2MC5	8.06	569.5		nC_7	19.43	700.0		3MC7+1c2t3TMCYC5	34.64		764.7^B
3MC5	8.72	583.4		MCYC6+ 1c2DMCYC5	22.53	718.6^A		3EtC6+t14DMCYC6	34.83		766.0^B
nC_6	9.63	600.0		113TMCYC5+ 22DMC6	23.05	721.4^A		11DMCYC6	35.81		772.5^B
22DMC5	11.22	624.2		EtCYC5	24.59	729.3^A		225TMC6+t13EtMCYC5	36.75		778.8^B
MCYC5	11.39	626.5		25DMC6+ 223TMC5	25.12	731.9^A		c13EtCYC5	37.14		781.4^B
24DMC5	11.68	630.3		24DMC6	25.47	733.5^A		t12EtMCYC5	37.39		783.1^B
223TMC4	12.09	635.4		ctc124TMCYC5	26.43	738.0^A		224TMC6+1Et1MCYC5	37.68		785.1^B
Bz	13.29	649.1		33DMC6	26.79	739.6^A		t12DMCYC6	38.14		788.1^B

续表

化合物名称	保留时间(min)	Kovats 保留指数 @35℃	程序升温保留指数	化合物名称	保留时间(min)	Kovats 保留指数 @35℃	程序升温保留指数	化合物名称	保留时间(min)	Kovats 保留指数 @35℃	程序升温保留指数
ccc123TMCYC5	39.21		795.3[B]	25DMC7+9P	45.92		840.3	N	50.41		870.3
t13DMCYC6+ c14DMCYC6	39.54		797.5	35DMC7+ 33DMC7+N	46.09		841.4	N	50.73		872.5
nC_8	39.91		800.0	9N	46.31		842.9	3EtC7+N	50.96		874.0
iC3CYC5+224TMC6	40.76		805.7	9N	46.55		844.5	3MC8	51.15		875.3
c9–N	40.88		806.5	EtBz	47.15		848.5	N	51.35		876.6
c8–N	41.52		810.8	9N	47.37		850.0	o–Xylene+ 112TMCYC6	51.54		877.9
c9–N	41.88		813.2	N+234TMC6	47.53		851.0	N+246TMC7	51.74		879.2
c12EtMCYC5+ 235TMC6	42.55		817.7	N	47.78		852.7	N	52.12		881.8
22DMC7	43.20		822.0	N+P	48.13		855.1	P	52.24		882.6
c12DMCYC6	43.43		823.6	m–Xylene	48.49		857.5	N	52.56		884.7
223TMC6+9N	43.76		825.8	p–Xylene	48.63		858.4	N	52.85		886.7
24DMC7	43.88		826.6	23DMC7	48.93		860.4	N+P	53.06		888.1
44DMC7+9N	44.09		828.0	34DMC7*+N	49.10		861.6	N	53.26		889.4
ECYC6+nC3CYC5	44.36		829.8	34DMC7*	49.29		862.8	N	53.46		890.8
2M4EtC6	44.74		832.4	N	49.41		863.6	N	54.02		894.5
26DMC7+9N	44.95		833.8	4EtC7+N	49.65		865.2	N	54.40		897.1
113TMCYC6	45.21		835.5	4MC8	50.10		868.3	nC_9	54.84		900.0
9N	45.56		837.8	2MC8	50.26		869.3				

在对照表 1–9 作化合物定性时，除应采用与 ASTM D5134–98 相同的色谱条件外，在分析化合物前，应调节载气流速，使炉温在 35℃时，甲苯的保留时间为 29.6±0.2min，否则原油轻馏分中各化合物的流出程序可能有误。

四、全二维热调制气相色谱系统简介

美国 ZOEX 公司生产有 ZX–1 和 ZX–2 热调制二维气相色谱系统，与传统一维色谱相比，分辨率可提高十倍以上，灵敏度提高五倍以上。

ZX–1 型用液氮冷却，热喷嘴温度最高为 475℃，冷喷嘴温度最低 –189℃，调制周期 1 ~ 32s，氮气消耗 18L/min，可以对沸点范围非常宽（C_4—C_{55}）的样品进行分析（图 1–12）。ZX–2 型使用封闭的循环冷却热交换器，无需液氮，冷喷嘴温度最低 –90℃，可以调制 C_{7+} 以上样品。

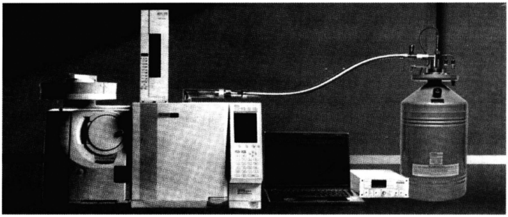


图 1–12　ZX–1 型热调制二维气相色谱系统

有关其工作原理与性能等，在全二维气相色谱—飞行时间质谱中一并简介（见第二章第三节）。

第二章 原油中 C_5—C_{13} 轻馏分烃的色谱—质谱分离分析方法和定性

原油轻馏分烃的分离和定性是研究其地球化学应用的基础，为了将国内外石油化工领域几十年来研究汽油组成的色谱定性成果引入地球化学研究领域，同时将质谱定性成果引入色谱定性，使原油轻馏分烃的定性更具可靠性并可进一步提高定性的水平，将质谱定性成果引入色谱定性。需解决的关键技术是，使原油 C_5—C_{13} 轻馏分中各化合物在相似保留温度的条件下流出色质仪和色谱仪的色谱柱，这样各化合物才有相同的先后流出顺序，同一油样色质定性的结果可准确地用于色谱的定性结果，反之亦然。

由于色谱与色质分析相比，因柱尾出口压力差别十分悬殊，导致在做 C_5—C_{13} 轻馏分烃分析时，同一油样在两根相同色谱柱上流出的先后顺序不是一一对应的，图 2–1 即是一次条件试验结果，同一原油样品，色谱条件完全相同，仅柱前压不同，分别为 110kPa（N_2）、190kPa（He_2）、220kPa（He_2）和 250kPa（He_2），柱前压 110kPa（N_2）是作原油轻馏分色谱分析时用的条件，190kPa（He_2）、220kPa（He_2）和 250kPa（He_2）是模拟用色谱质谱仪分析原油轻馏分时，因柱尾为高真空使柱载气流速加大所使用的条件，显然，当柱前压升高时，因载气流速加快，同一化合物的保留时间缩短，也就是说，同一化合物从色谱柱尾流出时的柱温是在下降，由于原油轻馏分的组成很复杂，有链烷烃、环烷烃和芳香烃之分，它们的极性有差异，在不同柱温下，它们在色谱柱固定液内分配移动的速度不同，致使其化合物的分离度、保留指数，甚至于出峰次序都会有变化（图 2–1、表 2–1），各次的分析结果不是一一对应的，如 nC_7 至 nC_8 段，芳香烃类的甲苯在色谱柱前压为 110kPa（N_2）时，保留时间为 39.814min、Kovats 值为 748.65 个保留指数值单位，当柱前压增至 250kPa 时，保留时间明显缩短为 20.894min、Kovats 值也发生变动，两者 Kovata 值之差达 5.1 个保留指数值单位，同时 2MC7 是异构链烷烃类，它的保留时间和 Kovats 值也发生变化，但 Kovats 值仅减少 2.65 个，TMCYC5 属环烷类，它的保留时间和 Kovats 值也发生变化，Kovats 值的最大差值为 4.07 个。由上可观察到，当柱前压增加载气流速加快时，三类不同化合物的保留指数值都在减少，但变化的速度不同，在非极性的 PONA 柱上，极性相对较大的芳香烃类化合物的变化最大，环烷烃类次之，非极性的异构链烷烃类变化最小。在 nC_9—nC_{10} 段，从表 2–1 也可见到三类化合物有相同的变化规律，但差别更大，从图 2–1 可形象地观察到这些变动。所以，在色谱条件发生变化时，同一油样的两次轻馏分色谱分析结果，其化合物的分离度、保留指数，甚至于出峰次序都会有变化，各峰是不能一一对应的。

采用 Agilent 公司产品 G3180B“微流控”装置，即可初步解决色谱和色质分析资料的保留时间难以对应的难题，有力地推动了对轻馏分烃的定性研究。

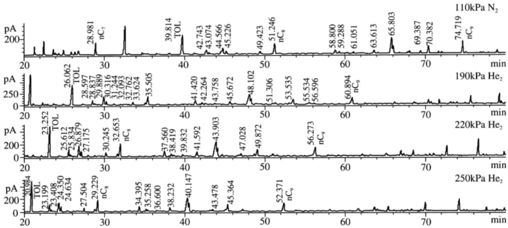


图 2-1　不同载气前置压的试验结果

表 2-1　不同载气流速条件下化合物保留时间和保留指数的变化

名称	110 kPa　N_2		190 kPa　He_2		220 kPa　He_2		250kPa　He_2		保留指数最大差值
	Rt（min）	Kovats	Rt（min）	Kovats	Rt（min）	Kovats	Rt（min）	Kovats	
nC_7	28.981	700.00	18.282	700.00	16.153	700.00	14.463	700.00	0.00
甲苯 *	39.814	748.65	26.062	745.17	23.252	743.02	20.894	743.55	5.10
$2MC_7^{\#}$	42.743	761.81	28.597	759.89	25.612	757.33	23.199	759.16	2.65
$TMCYC_5^{+}$	44.796	771.03	29.989	767.97	26.879	765.01	24.35	766.96	4.07
$t14DMCYC_6^{+}$	45.228	772.97	30.316	769.87	27.175	766.80	24.634	768.88	4.09
$t12DMCYC_6^{+}$	49.423	791.81	33.624	789.08	30.245	785.41	27.504	788.32	3.49
nC_8	51.246	800.00	35.505	800.00	32.653	800.00	29.229	800.00	0.00
$26DMC_7^{\#}$	59.288	834.26	42.264	826.62	38.419	824.41	35.258	826.05	8.21
$c2MCYC_6^{+}$	61.051	841.77	43.758	832.51	39.832	830.39	36.6	831.85	9.92
乙基苯 *	63.613	852.69	45.672	840.04	41.592	837.85	38.232	838.90	13.78
间二甲苯 *	65.803	862.02	48.102	849.62	43.903	847.63	40.147	847.18	14.84
对二甲苯 *	65.997	862.84	48.305	850.42	44.096	848.45	40.605	849.16	13.69
nC_9	74.719	900.00	60.894	900.00	56.273	900.00	52.371	900.00	0.00

注：表中符号 *、#、+ 分别代表化合物类型为芳香烃、异构链烷烃和环烷烃类。

第一节 “PTV、反吹、微流控”分析方法

一、仪器和工作原理

Agilent 5975MSD，GC6890N 配有 7683B 自动进样器、“PTV” 进样器、“反吹”、G3180B“微流控”装置和“FID”检测器。采用“PTV—反吹”法（肖庭荣，2001），全油一次进样，用“微流控”装置控制色谱柱出口压力为 3.8psi（26.2kPa），在分析柱的末端分流，按一定的分流比，一部分进入 FID 检测器，另一部分进入 MSD 检测器，同时获得保留时间相同的色谱和色质全扫描和多离子检测结果。实验装置如图 2–2：有 3 个电子压力控制器（EPC），分别控制柱前压、反吹联接口的压力和柱尾部的 He 气压力和尾吹气压力，进样时，EPC_1 压力≥ EPC_2 的压力，载气带着样品经预柱进入分析柱，需反吹时，控制 $EPC_2 > EPC_1$，此时载气由此处三通，一部分经预柱将尚未进入分析柱的较重组分反吹至 PTV 进样器逸出，另一部分 He 分流进入分析柱，继续进行色谱分离，EPC_3 始终控制在设定的压力 3.8psi，由此处进入的 He 作为 FID 和 MSD 的尾吹气。

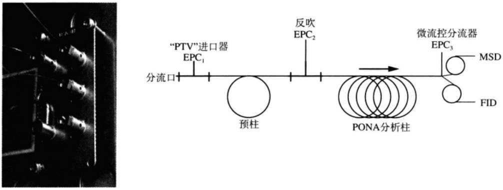


图 2–2 微流控装置照片和“PTV”、“反吹”、“G3180B 微流控”装置示意图

本方法安装了“微流控”，色质分析时分析柱的两端压差与常规的色谱分析近似，也就是说，对比色谱与色质分析，原油 C_5—C_{13} 轻馏分中各化合物在相似保留温度的条件下流出色谱柱，各化合物有相同的先后流出顺序，这样同一油样色质定性的结果可准确地引用色谱的定性结果，为吸收、应用和发展石油化工界对汽油组成的研究成果，提供了新的有效的色质定性工具，为更深入地研究原油 C_5—C_{13} 轻馏分烃的地球化学意义和应用奠定了良好的基础。

二、分析条件和分析结果

1. 色谱条件

采用恒压模式，载气为氦气，前置压力为 143kPa，平均线速度 14cm/s；色谱柱为 HPPONA 柱 50m × 0.20mm × 0.5μm；炉温程序：35℃恒温 10min, 以 0.5℃ /min 速率升至 60℃，再以 2.0℃ /min 升至 200℃，然后以 4℃ /min 升至 280℃，恒温 5min；PTV 进样器：始温 220℃，恒温 44min，以 3℃ /min 升至 350℃，恒温 106min，分流比为 100 : 1；EPC_2：

初始压力 143kPa，恒压 45min，以 20kPa/min 程序升压至 160kPa，恒压 105min；“微流控”条件：通过 Agilent 公司提供的软件“splitter_calculator.xls”计算得到，从“微流控”到 FID 和 MSD 的阻尼管分别选为 0.88m × 0.18mm 和 3.95m × 0.18mm 的脱活弹性毛细柱。

2. 质谱条件

采用 EI，70eV，离子源温度 230℃，四极杆温度 150℃，质量扫描范围 45 ～ 400amu，MID 设置采集 m/z57、m/z183、m/z123、m/z191、m/z217 等 21 个离子，50ms/ 个。

3. FID 检测器

检测器温度 300℃，空气流量 400mL/min，$H_2$30mL/min，尾吹 He 气 25mL/min。

采用与色谱分析相似的色谱条件，使同一样品的色谱和色质分析有相似的结果。图 2–3 是平湖 4 井油样做色谱、色质分析后，色谱和总离子色谱图的对比，nC_6 至 nC_{13} 各正构烷烃的保留时间相差仅 0.02 ～ 0.58min，使同一油样的化合物分布可以几乎一一对应的色谱和色质图谱。油样分析后，用 PONA 分析软件（烃源岩有机质 C_5—C_{13} 轻馏分的分子结构定性、地球化学参数计算的软件，已申请计算机软件著作权登记证书，登记号 2008SR29598），计算化合物的卡瓦指数，并进行定性，目前在 C_5—C_{13} 轻馏分烃可作族组成定性的峰约 286 个（图 2–4），尚有不少混合峰存在，不过 nC_6—nC_7 段较难分离的分离对 t–1, 2– 二甲基环戊烷与 2– 乙基戊烷可得到明显的分离，2– 乙基戊烷峰仍然可得到非常好的质谱图。

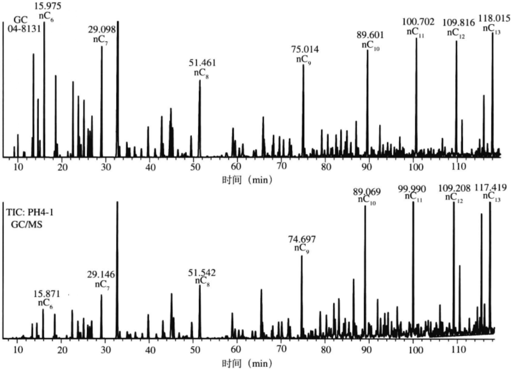


图 2–3 平湖 4 井的色谱（上）和色质总离子流图（下）的对比

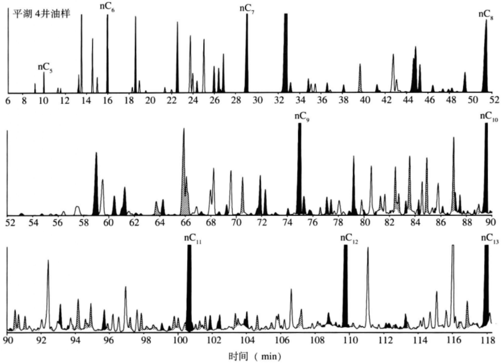


图 2-4　平湖 4 井原油 C_5—C_{13} 轻馏分的族组分定性图

黑色为正构烷烃；白色为异构烷烃；灰度为环烷烃；斜线为芳香烃

第二节　原油中 C_5—C_{13} 轻馏分烃的色谱—质谱定性

一、114 个标样的色谱和色谱—质谱定性成果

应用微流控分析技术，成功地吸收、应用了石油化工界对汽油组成的研究成果，同时也为检验和发展原油轻馏分烃 C_5—C_{13} 定性成果提供了新的有效的色质定性工具。

HP 公司生产的混合标样 HP PNA Samples Kit（Part No.18900−60600）包括 114 个标样，图 2−5 是标样的色谱图，标样的色谱和色谱—质谱定性见表 2−2。

色谱仪 Agilent 6890N，色谱条件为：AB−PONA 柱 100m × 0.25mm × 0.5μm，柱前压 269.5kPa，载气为氦气，流速 24cm/s，分流比 40:1，炉温程序为：35℃恒温 13min 后以 10℃ /min 升至 45℃恒温 15min，然后以 1℃ /min 升至 60℃恒温 15min，再以 1.9℃ /min 升至 200℃恒温 5min。汽化室 250℃，检测器 250℃。

色谱—质谱分析用 Agilent 5975−6890N 仪。

色谱条件：AB−PONA 柱 100M × 0.25mm × 0.5μm，柱前压 42.001psi，载气为氦气，平均速率 24.531 cm/s，分流比 100:1，炉温程序与上列色谱分析相同。

质谱条件：采用 EI，70eV，离子源温度 230℃，四极杆温度 150℃，质量扫描范围 50 ～ 550amu。

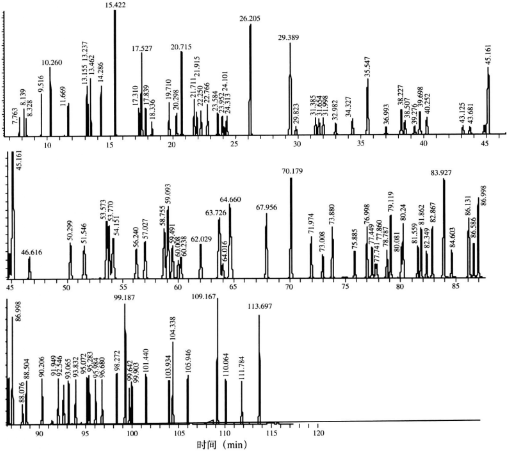


图 2–5　PNA Samples Kit（Part No.18900–60600）标样的色谱图

表 2–2　PNA Samples Kit（Part No.18900–60600）标样的色谱和色谱—质谱定性表

序号	色谱		色谱质谱		分子式	基峰、特征峰 / 分子离子峰	化合物名称
	保留时间（min）	保留指数	保留时间（min）	保留指数		m/z	
1	7.763						异丁烷
2	8.139	400.00					丁烷
3	8.328	408.91					2,2– 二甲基丙烷
4	9.515	464.88					异戊烷
5	10.26	500.00					戊烷
6	11.669	527.30					2,2– 二甲基丁烷
7	13.154	556.07					环戊烷
8	13.237	557.68					2,3– 二甲基丁烷

续表

序号	色谱		色谱质谱		分子式	基峰、特征峰/分子离子峰	化合物名称
	保留时间(min)	保留指数	保留时间(min)	保留指数		m/z	
9	13.462	562.04	13.539		C6H14	71/86	2- 甲基戊烷
10	14.286	578.01	14.287		C6H14	57/86	3- 甲基戊烷
11	15.421	600.00	15.34	600.00	C6H14	57/86	正己烷
12	17.309	617.51	17.141	600.00	C7H16	57,85/100	2,2- 二甲基戊烷
13	17.526	619.52	17.343	601.73	C6H12	56,69/84	甲基环戊烷
14	17.838	622.41	17.647	604.33	C7H16	57,85/100	2,4- 二甲基戊烷
15	18.336	627.03	18.121	608.39	C7H16	57,85/100	2,2,3- 三甲基丁烷
16	19.709	639.76	19.468	619.93	C6H6	78/78	苯
17	20.297	645.22	20.008	624.56	C7H16	71,85/100	3,3- 二甲基戊烷
18	20.714	649.08	20.403	627.94	C6H12	56,69/84	环己烷
19	21.711	658.33	21.374	636.26	C7H16	85,57/100	2- 甲基己烷
20	21.915	660.22	21.567	637.91	C7H16	56,71/100	2,3- 二甲基戊烷
21	22.25	663.33	21.887	640.65	C7H14	56,69,83/98	1,1- 二甲基环戊烷
22	22.766	668.11	22.39	644.96	C7H16	71,57/100	3- 甲基己烷
23	23.584	675.70	23.173	651.67	C7H14	56,70,83/98	顺 -1,3- 二甲基环戊烷
24	23.952	679.11	23.529	654.72	C7H14	56,70,83/98	反 -1,3- 二甲基环戊烷
25	24.101	680.49	23.672	655.94	C7H16	70,55/100	3- 乙基戊烷
26	24.313	682.46	23.877	657.70	C7H14	56,70,83/98	反 -1,2- 二甲基环戊烷
27	26.205	700.00	25.743	673.69	C7H16	57,71/100	庚烷
28	29.389	716.80	28.815	700.00	C7H14	83,55/98	甲基环己烷
29	29.823	719.09	29.217	702.35	C8H18	57,99/114	2,2- 二甲基己烷
30	31.384	727.32	30.753	711.35	C7H14	69,55/98	乙基环戊烷
31	31.654	728.75	31.033	712.99	C8H18	57,71,99/114	2,5- 二甲基己烷
32	31.998	730.56	31.373	714.98	C8H18	57,85/114	2,4- 二甲基己烷
33	32.981	735.75	32.329	720.58	C8H16	70,55/112	反，顺 -1,2,4- 三甲基 - 环戊烷
34	34.327	742.85	33.662	728.39	C8H16	70,55,84/112	反，顺 -1,2,3- 三甲基 - 环戊烷
35	35.547	749.28	34.933	735.83	C7H8	91/92	甲苯
36	36.993	756.91	36.316	743.93	C8H18	70,55/114	2,3- 二甲基己烷

序号	色谱		色谱质谱		分子式	基峰、特征峰 / 分子离子峰	化合物名称
	保留时间（min）	保留指数	保留时间（min）	保留指数		m/z	
37	38.226	763.42	37.576	751.31	C8H18	57,70,99/114	2- 甲基庚烷
38	38.506	764.89	37.848	752.91	C8H18	71,55/114	4- 甲基庚烷
39	39.276	768.95	38.584	757.22	C8H16	70,55/112	1，顺 -2，反 -4- 三甲基环戊烷
40	39.698	771.18	39.048	759.93	C8H18	57,85/114	3- 甲基庚烷
41	40.252	774.10	39.582	763.06	C8H16	97,55/112	反 -1,4- 二甲基环己烷
42	43.124	789.25	42.416	779.66	C8H16	83,55/112	1- 甲基 -1- 乙基环戊烷
43	43.68	792.19	42.971	782.91	C8H16	97,55/112	反 -1,2- 二甲基环己烷
44	44.824	798.22	44.106	789.56	C8H16	70,55,84/112	顺，顺 -1,2,3- 三甲基 - 环戊烷
45	45.161	800.00	44.579	792.33	C8H18	85,57,71/114	正辛烷
46	46.615	805.81	45.889	800.00	C8H16	68,55,97/112	异丙基环戊烷
47	50.298	820.53	49.491	814.06	C8H16	55,97/112	顺 -1,2- 二甲基环己烷
48	51.545	825.52	50.704	818.80	C8H16	69.83/112	正丙基环戊烷
49			50.756	819.00	C9H18	111,55,69/126	顺，顺 -1,3,5- 三甲基环己烷
50	53.573	833.63	52.742	826.76	C9H18	111,55,69/126	1,1,4- 三甲基 - 环己烷
51	53.77	834.41	52.983	827.70	C9H20	57,99/128	2,5- 二甲基庚烷
52			53.279	828.86	C9H20	57,71,99/128	3,5- 二甲基庚烷
53	54.151	835.94	53.388	829.28	C9H20	57,71,99/128	3,3- 二甲基庚烷
54	56.24	844.29	55.361	836.99	C8H10	91/106	乙基苯
55	57.027	847.43	56.14	840.03	C9H18	111,55,69/126	顺，反，反 -1,2,4- 三甲基环己烷
56	58.754	854.34	57.885	846.84	C8H10	91/106	间二甲苯（1,3- 二甲基苯）
57	59.092	855.69	58.262	848.31	C8H10	91/106	对二甲苯（1,4- 二甲基苯）
58	59.49	857.28	58.601	849.64	C9H20	57,71,84/128	2,3- 二甲基庚烷 D/L
59	60.007	859.34	59.118	851.66	C9H20	57,70,85/128	3,4- 二甲基庚烷 D/L
60	60.238	860.27	59.365	852.62	C9H20	57,70,85/128	3,4- 二甲基庚烷 L/D
61	62.028	867.42	61.24	859.94	C9H20	57,71,113/128	2- 甲基辛烷
62	63.725	874.21	62.893	866.40	C9H18	111,55,69/126	顺，反，顺 -1,2,4- 三甲基环己烷
63	64.016	857.37	63.122	867.29	C9H20	57,98/128	3- 甲基辛烷

序号	色谱		色谱质谱		分子式	基峰、特征峰 / 分子离子峰	化合物名称
	保留时间（min）	保留指数	保留时间（min）	保留指数		m/z	
64			63.264	867.84	C9H20	57,69,98,99/	3,3- 二乙基戊烷
65	64.659	877.94	64.016	870.78	C8H10	91/106	邻二甲苯（1,2- 二甲基苯）
66			64.122	871.19	C9H18	55,69,111/126	1,1,2- 三甲基环己烷
67	67.956	891.12	67.37	883.88	C9H18	69,55,83,111/126	异丁基环戊烷
68	70.178	900.00	69.729	893.09	C9H20	57,85/128	正壬烷
69	71.974	910.68	71.499	900.00	C9H12	105/120	异丙基苯
70	73.007	916.82	72.528	906.19	C9H18	82,83,55/126	异丙基环己烷
71	73.879	922.00	73.49	911.98	C10H22	57,127/142	2,2- 二甲基辛烷
72	75.885	933.93	75.51	924.14	C9H18	69,55,83,97/126	丁基环戊烷
73	76.997	940.54	76.711	931.37	C10H22	71,57,113,127/142	3,3- 二甲基辛烷
74	77.448	943.22	77.145	933.98	C9H12	91/120	正丙基苯
75	77.741	944.97	77.436	935.73	C10H22	57,71,113/142	3,6- 二甲基辛烷 *
76	77.859	945.67	77.554	936.44	C10H22	57,71,113/142	3,6- 二甲基辛烷 *
77	78.787	951.19	78.523	942.27	C9H12	105/120	间 – 甲基乙基苯
78	79.119	953.16	78.899	944.54	C9H12	105/120	对 – 乙基甲基苯
79	80.081	958.88	79.863	950.34	C9H12	105/120	1,3,5- 三甲基苯
80	80.24	959.83	80.05	951.46	C10H22	57,98/142	2,3- 二甲基辛烷
81	81.559	967.67	81.381	959.47	C9H12	105/120	邻 – 乙基甲基苯
82	81.862	969.47	81.727	961.56	C10H22	57,98/142	2- 甲基壬烷
83	82.349	972.36	82.208	964.45	C10H22	57,71,112/142	3- 乙基辛烷
84	82.866	975.44	82.813	968.09	C10H22	57,112/142	3- 甲基壬烷
85	83.927	981.75	83.777	973.89	C10H14	119,91/134	叔 – 丁基苯（1,1- 二甲基乙基 – 苯）
86			83.914	974.72	C9H12	105/120	1,2,4- 三甲基苯
87	84.602	985.76	84.526	978.40	C10H20	55,83,97/140	异丁基环己烷
88	86.131	994.85	86.109	987.93	C10H20	97,55/140	反 -1- 甲基 -2- 丙基环己烷
89			86.196	988.45	C9H12	91/134	（2- 甲基丙基）苯，（异丁基苯）
90	86.586	997.56	86.577	990.74	C9H12	105/134	（1- 甲基丙基）苯，（仲 – 丁基苯）

序号	色谱		色谱质谱		分子式	基峰、特征峰/分子离子峰	化合物名称
	保留时间(min)	保留指数	保留时间(min)	保留指数		m/z	
91	86.997	1000.00	87.055	993.62	C10H22	57,85/142	葵烷
92	88.076	1008.85	88.115	1000.00	C10H14	119/134	1–甲基–3–异丙基苯，(m–Cymol)
93	88.504	1012.36	88.569	1003.80	C10H14	119/134	1–甲基–4–异丙基苯，(p–Cymol)
94	90.206	1026.33	90.305	1018.31	C10H14	119/134	1–甲基–2–异丙基苯，(o–Cymol)
95	91.948	1040.62	92.111	1033.41	C10H14	105/134	1–甲基–3–丙基苯
96	92.546	1045.52	92.726	1038.55	C10H14	91/134	正丁基苯
97	93.064	1049.77	93.265	1043.06	C10H14	105,119/134	1,2–二乙基苯
98	93.832	1056.08	94.056	1049.67	C10H14	105/134	1–甲基–2–丙基苯
99	95.072	1066.25	95.351	1060.50	C10H14	119/134	1,4–二甲基–2–乙基苯
100	95.282	1067.97	95.578	1062.39	C10H14	119/134	1,3–二甲基–4–乙基苯
101	95.984	1073.73	96.294	1068.38	C10H14	119/134	1,2–二甲基–4–乙基苯
102	96.68	1079.44	97.013	1074.39	C10H14	119/134	1,3–二甲基–2–乙基苯
103	98.271	1092.49	98.659	1088.15	C10H14	119/134	1,2–二甲基–3–乙基苯
104	99.186	1100.00	99.663	1096.55	C11H24	57,71,85/156	正十一烷
105	99.641	1104.56	100.076	1100.00	C10H14	119/134	1,2,4,5–四甲基苯
106	99.903	1107.18	100.348	1102.51	C11H16	92,91/148	(2–甲基丁基)苯
107	101.44	1122.59	101.957	1117.35	C11H16	133,105/148	1–甲基–2–叔–丁基苯#
108	103.934	1147.58	104.531	1141.09	C11H16	91/148	正戊基苯
109	104.338	1151.62	104.97	1145.14	C12H24	55,69,83,140/168	反–1–甲基–2–(4–甲基戊基)环戊烷
110	105.946	1167.74	106.621	1160.37	C12H18	147,119/162	1,3–二甲基–5–叔–丁基苯
111	109.166	1200.00	110.022	1191.74	C12H26	57/170	正十二烷
112	110.063		110.918	1200.00	C12H18	133,147/162	1,3,5–三乙基苯
113	111.784		112.713		C12H18	147,133/162	1,2,4–三乙基苯
114	113.696		114.744		C12H18	91/162	正己基苯

注：* 代表两化合物互为立体异构体；# 代表该化合物依据谱库检索定性。

表 2–2 和图 2–5 对原油轻馏分烃化合物的定性有重要的参考价值，色谱和色质分析的保留时间未能完全吻合，但由于色谱和色质分析采用同一色谱柱和炉温程序，标样的色

谱图和 TIC 图上的峰是一一对应的，籍质谱定性和 HP 公司的标样名称表对照将 114 个标样做了定性，其中有六个峰为混合峰，在色质分析时可以分辨，它们的编号分别为：48、49；51、52；63、64；65、66；85、86；88、89。

二、原油 C_5—C_{13} 轻馏分烃中部分化合物的色谱—质谱定性

原油 C_5—C_{13} 轻馏分烃是极复杂混合物，在为化合物定性时，若有质谱图帮助确定化合物的类型、分子量和对其结构的推测，并有质量色谱图帮助确定其相对的保留位置与文献资料对照，则可大大提高对化合物所作推测定性的可靠性，以补标样的不足。色谱—质谱定性对吸收、消化和提高从石化系统移植汽油馏分色谱定性成果时非常重要，以下对几类原油轻馏分烃中常见化合物的质量色谱图、质谱图和质谱解析做一简介。

1. 金刚烷（adamantane）类

在结构上与金刚石相似，因而得名，它由四个椅式六员环形成一个立体笼形结构的烃（$C_{10}H_{16}$），在原油轻馏分的 nC_{10} 至 nC_{14} 区段可检测到单金刚烷类化合物，双、叁…金刚烷类的保留位置在 nC_{15} 之后。图 2–6 是板 4 井原油的 TIC 和 m/z136、m/z135、m/z149、m/z163、m/z177 的质量色谱图，它们是各金刚烷类化合物质谱图的基峰，图 2–6 中各金刚烷化合物的定性见表 2–3（Wingert, 1992）。

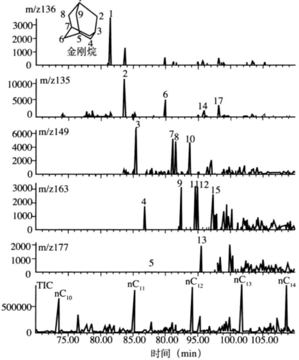


图 2–6　板 4 井原油的 TIC 和 m/z136、m/z135、m/z149、m/z163、m/z177 质量色谱图

图 2–6 中 3、10、11 号峰即 1,3–、1,2– 二甲基金刚烷和 c,1,3,4– 三甲基金刚烷，是用第一章的色谱条件分离原油 C_5—C_{13} 轻馏分时，分离程度较高的金刚烷类化合物，从板 4 井原油轻馏分检测的二张质谱图见图 2–7，其他金刚烷类化合物为共逸出峰。

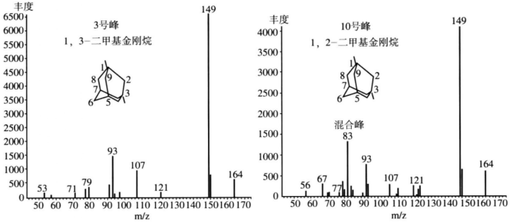


图 2–7　板 4 井原油中 1, 3–、1,2– 二甲基金刚烷质谱图

金刚烷质谱图的分子离子峰 m/z136 很强，呈基峰出现，当有甲基取代时易发生 β 断裂，所以，一个甲基取代的金刚烷和二个甲基取代的金刚烷，其 M–15 的碎片峰均为基峰，图 2–7 板 4 井原油中 1, 3–、1, 2– 二甲基金刚烷质谱图的基峰即为 M–15 的 m/z149。

金刚烷在原油中普遍存在，利用图 2–6 和图 2–7 所示金刚烷类化合物的相对保留位置和质谱特征，即可从原油轻馏分烃中检测金刚烷类化合物，或判定有金刚烷类化合物共逸出。

采用精细的色谱分离技术，获得分离度高的金刚烷类化合物如 1,3– 二甲基金刚烷，并购得该化合物的标样，似也可对原油中金刚烷类化合物进行定量研究。

表 2–3　金刚烷化合物的定性表（引自 Wingert, 1992）

编号	化合物名称（推测）	基峰 m/z	分子离子峰 m/z	编号	化合物名称（推测）	基峰 m/z	分子离子峰 m/z
1	金刚烷	136	136（100%）	10	1,2– 二甲基金刚烷	149	164（12%）
2	1– 甲基金刚烷	135	150（14%）	11	c,1,3,4– 三甲基金刚烷	163	178（12%）
3	1,3– 二甲基金刚烷	149	164（11%）	12	t,1,3,4– 三甲基金刚烷	163	178（12%）
4	1,3,5– 三甲基金刚烷	163	178（8%）	13	1,2,5,7– 四甲基金刚烷	177	192（8%）
5	1,3,5,7– 四甲基金刚烷	177	192（5%）	14	1– 乙基金刚烷	135	164（9%）
6	2– 甲基金刚烷	135	150（68%）	15	1– 乙基 –3– 甲基金刚烷	149	178（6%）
7	c,1,4– 二甲基金刚烷	149	164（15%）	16	1– 乙基 –3,5– 二甲基金刚烷	163	192（7%）
8	t,1,4– 二甲基金刚烷	149	164（16%）	17	2– 乙基金刚烷	135	134（24%）
9	1,3,6– 三甲基金刚烷	163	178（14%）				

2. 烷基环己烷类化合物

原油中一般均存在烷基环己烷、甲基环已烷类和萘、十氢化萘等化合物，它们的定性

参见第一章第二节的第二部分，质谱图及其解析和质量色谱图可参见麦克拉弗蒂（1990）和王培荣（1993）的专著，平湖 4 井原油中 nC_9—nC_{13} 段的质量色谱图示于图 2–8，六个化合物的质谱图见图 2–9。

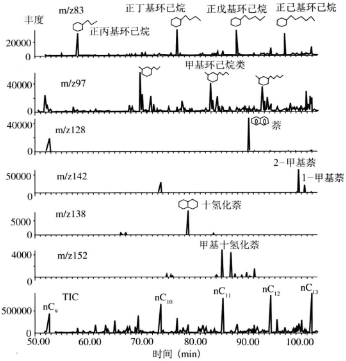


图 2–8　nC_9—nC_{13} 段的烷基环己烷类和萘、十氢化萘等化合物质量色谱图

环己烷类化合物的烷基侧链优先发生 α 断裂（麦克拉弗蒂，1990），因此，烷基环己烷的基峰为 m/z83，随着环上取代甲基的个数增加，甲基烷基环己烷类的基峰应为 m/z83+14，即 m/z97，多甲基烷基环己烷类的基峰则相应为 m/z111、m/z125，分子离子峰是 m/zC_nH_{2n}，即 m/z84、m/z98、m/z112、m/z126、m/z140…，图 2–9a 基峰 m/z 83，分子离子峰是 m/z140，在 m/z83 至 m/z140 之间无合理的碎片峰存在，即可推测该化合物为正丁基环己烷，由图 2–8 用环己烷类化合物的基峰 m/z83 所做质量色谱图可见各峰呈有规律的排列，在二个正构烷烃之间各出现一个，在 nC_9 之后依次为正丙基环己烷、正丁基环己烷…，根据它们的保留时间可检查对总离子图中各峰的定性是否正确或有共逸出峰存在。图 2–9 b、c 其基峰均为 m/z97，可推测该化合物为甲基烷基环己烷类，分子离子峰分别为 m/z126、m/z140，是乙基甲基环己烷和正丙基甲基环己烷，但它们可有“间（M）”、“邻（O）”、“对（P）”三种同分异构体，每一种又有“顺（cis）”、“反（trans）”之分，仅据质谱图是很难确定的，需用标样共注或依据文献报道的保留位置的方法来定性。

由图 2–8 可见，在 nC_{10} 至 nC_{13} 段可见萘、2–、1– 甲基萘属芳香烃类，其质谱图的特征是分子离子峰很强，如图 2–9d ；十氢化萘、甲基十氢化萘则是环烷类，其质谱特征见图 2–9e、f，十氢化萘有顺式和反式两种立体异构体，用质谱难以确认，但反式逸出在前，顺式在后，可以区分。

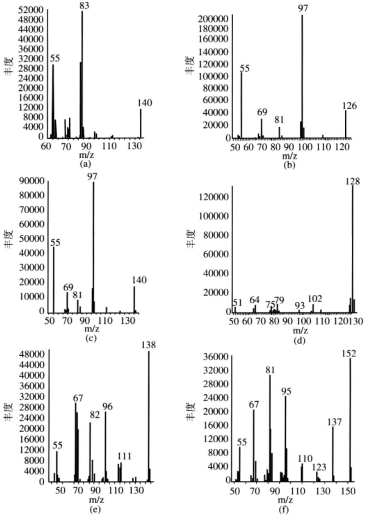


图 2-9　六个烷基环己烷类和萘、十氢化萘化合物的质谱图

3. C_2、C_3、C_4 烷基取代的苯类

在原油 nC_5—nC_{13} 轻馏分中有众多的芳香烃类化合物，由于在链烷烃、环烷烃和芳香烃三类化合物中，芳香烃类的极性相对较大，在非极性色谱柱上，色谱条件变化对它们相对保留位置的影响很大（详见图 2-1、表 2-1），因此，用质量色谱图和质谱图帮助定性并确定其保留位置是很有帮助的。

由图 2-10 可见，nC_8 至 nC_9 间，用分子离子峰 m/z106 质量色谱图可检测到四个 C_8 的芳香烃类化合物，按保留时间的增加，依次为乙基苯、间、邻、对二甲苯，nC_9 至 nC_{10} 间，用分子离子峰 m/z120 质量色谱图可检测到八个 C_9 的芳香烃类化合物，依次为异丙基苯、正丙基苯、1- 甲基 -3- 乙基苯、1- 甲基 -4- 乙基苯、1,3,5- 三甲基苯、1- 甲基 -2- 乙基苯、1,3,4- 三甲基苯、1,2,3- 三甲基苯，定性参见第一章第二节的第二部分及文献（王培荣，1993）和质谱定性等。

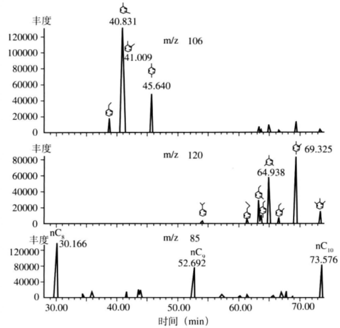


图 2–10　C_2、C_3 烷基取代苯质量色谱图

nC_{10} 至 nC_{11} 间的 m/z 119 质量色谱图示于图 2–11，按理论计算十个碳的芳香烃类化合物可有 23 个（参见第一章），在平湖 4 井原油中检出 15 个 C_4 取代的苯和 2 个 C_5 取代的苯共 17 个，按保留时间排序依次为 1– 甲基 –3– 异丙基苯、1– 甲基 –4– 异丙基苯、1– 甲基 –2– 异丙基苯、1,3– 二乙基苯、1– 甲基 –3– 正丙基苯、1– 甲基 –4– 正丙基苯、正丁基苯（混合峰）、1,3– 二甲基 –5– 乙基苯、1,2– 二乙基苯、1– 甲基 –2– 正丙基苯、1,4– 二甲基 –2– 乙基苯、1,3– 二甲基 –4– 乙基苯、1,2– 二甲基 –4– 乙基苯、C_5 苯、1,3– 二甲基 –2– 乙基苯、C_5 苯、1,2– 二甲基 –3– 乙基苯，定性参见第一章第二节的第二部分及文献（Johansen，1993）和质谱定性等。

在平湖 4 井原油中检出 15 个 C_4 取代苯，部分 C_4 取代芳香烃类的质谱图见图 2–12，它们的分子离子峰均为 m/z 134，烷基取代苯的烷基侧链优先发生 β 断裂（麦克拉弗蒂，1990），有正丙基侧链存在的化合物，易产生 M–29 的碎片峰，故基峰为 m/z 105。

4. 异构链烷烃类

m/z 85 质量色谱图常被用来检测链烷烃类化合物，平湖 4 井原油 nC_9 至 nC_{13} 间部分异构链烷烃的 m/z85 质量色谱图示于图 2–13。

异构链烷烃的保留时间在同碳数的正构烷烃之前，在图 2–13 中各碳数段，异构链烷烃的出峰先后顺序有一规律，即 3– 甲基取代的保留时间大于 2– 甲基取代的，依次为 3–>2–>4–>5–，定性参见第一章第二节第二部分及文献（王培荣，1993）和质谱定性等。

异构链烷烃的质谱图与正构烷烃质谱图大致相似，主要区别在于支链优先断裂而形成丰度较高的特征碎片离子，故其质谱图不再象正构烷烃谱图那样各峰群的强度依次下降，图 2–14 中四张质谱图分别为 2–、3–、4– 和 5– 甲基癸烷，它们分别具 m/z141、m/z126、m/z112 和 m/z98 的特征碎片离子，其强度均高于左、右的峰群而突出在外，综合质量色谱

图和质谱特征可对异构链烷烃作出推测性的定性。

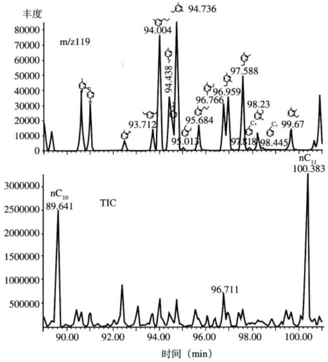


图 2-11　nC_{10} 至 nC_{11} 间 C_4 取代苯类的质量色谱图

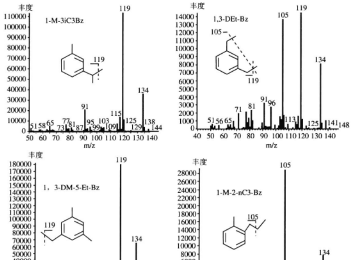


图 2-12　部分 C_4 取代芳香烃类的质谱图

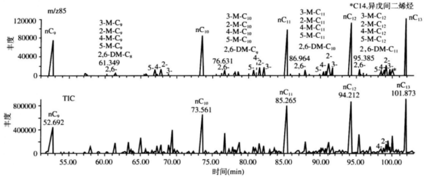


图 2-13　nC_9 至 nC_{13} 间部分异构链烷烃的 m/z85 质量色谱图

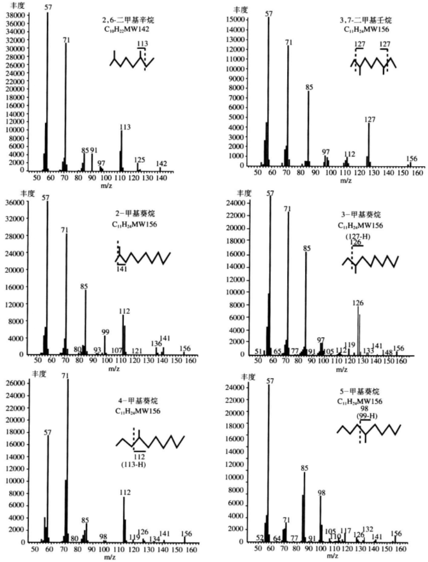


图 2-14　nC_9 至 nC_{13} 间部分异构链烷烃的质谱图

第三节　原油中 C_5—C_{13} 轻馏分的二维色谱—飞行时间质谱分析和定性简介

一、工作原理

美国力可（LECO）公司生产的全二维气相色谱（GC*GC）—飞行时间质谱（TOFMS）联用仪见图 2–15。

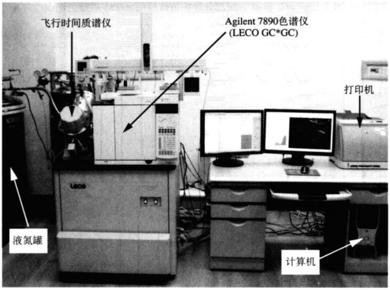


图 2–15　美国力可（LECO）公司全二维气相色谱—飞行时间质谱联用仪

GC*GC—TOFMS 的工作原理示意图见图 2–16。图中的液氮热调制器（LN_2 Thermal Modulator）是增加色谱峰容量、提高仪器分辨和检测灵敏度的关键所在。它被置在两根色谱柱之间，两级四喷口调制器包括两个独立的液氮冷捕集区，当化合物从一维色谱柱流出后，即被第一级调制器周期性地用液氮冷捕集并聚焦，之后再由第二级调制器脉冲放射入第二维色谱柱进行分离，由于两根色谱柱是采用正交的固定相（如非极性—极性），因此，在同一次分析过程中完成快速的两次正交的分离，极大地提高了色谱分辨率。第二维色谱柱放在第二维色谱柱箱内，可单独控制其升温程序，以优化第二维色谱柱的分离效果，第二维色谱柱箱被放在一维色谱柱的色谱仪柱箱内。由于第一维色谱柱流出的馏分在进入第二维色谱柱之前经调制器聚焦，其展宽显著变窄，检测灵敏度可提高 10 倍以上，由此产生的色谱峰宽范围为 50 ~ 200ms，如此窄的峰宽就要求检测系统至少有 100Hz 或者更高的扫描频率，以保证记录完整的色谱峰形，Pegasus TOFMS 连续的全谱采集频率可达到 500Hz，即谱图采集的速率可以达到 500 全扫描谱图 / 秒。

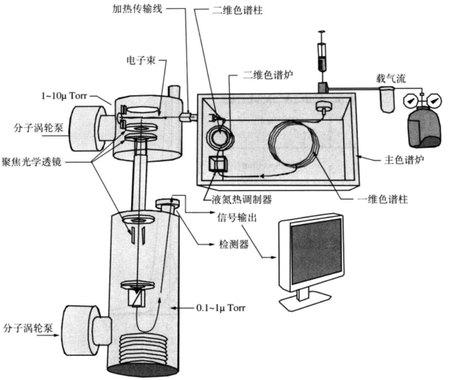


图 2–16 GC*GC—TOFMS 的工作原理示意图（引自 LECO）

仪器配置的 ChromaTOF 软件不仅集成控制整台仪器和周边设备，而且可提供强大的数据处理功能，它可将检测到的连续的数据流自动处理成一维的平面图或三维立体图模式。产生原理的示意图见图 2–17。从第一维色谱柱流出的化合物在调制器中被连续的切断、聚焦，再进样到短的第二维色谱柱上，每一次调制都使从第一维色谱柱流出的化合物得到正交分离。它尚可自动对被检出峰逐个进行去卷积解析（True Signal Deconvolution），得到干净的质谱图进行谱库检索（Nist 5.0）。尚有自动峰识别功能（Auotomated Peak Finding）识别检出共流出峰，如图 2–18 在 0.3s 的一段第二维色谱图中，三个共逸出物被自动峰软件识别。它尚有样品比较功能（Sample Compare™），自动比较样品间组分的差异。

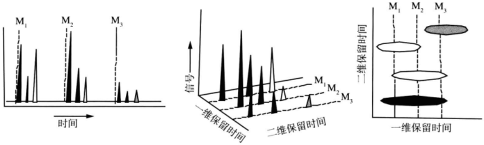


图 2–17 GC*GC 产生平面二维谱图和三维立体图模式的示意图（引自 LECO）

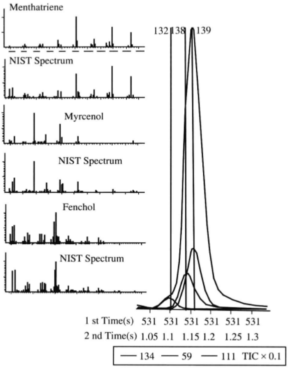


图 2-18　在 0.3s 的一段第二维色谱图中，三个共逸出物被自动峰识别（Automated Peak Find）检出（引自 LECO）

ChromaTOF 软件尚提供自动定量分析和多种可选的报告格式和输出功能。图件和数据可转成 Microsoft Office 的 Excel、Word 和 PowerPoint 等格式。由于用 Nist5.0 谱库检索所得是推测性定性，在做原油轻馏分分析时，对定性结果做人工干预是必要的。

二、平湖四井原油 C_5—C_{13} 轻馏分分析实例

1. 实验条件

美国力可公司 Pegasus4D 全二维气相色谱飞行时间质谱联用仪，具 CTC Combi Pal 型自动进样器，原油直接进样，进样量 0.5μL。

气相色谱方法：Agilent 7890 气相色谱仪，具力可公司二维色谱装置 LECO GC*GC。

色 谱 柱：1 维柱：petro 柱 50m × 0.2mm × 0.5μm；

2 维柱：DB17-HT 3m × 0.1mm × 0.1μm。

进样方式：分流进样，分流比 700:1，载气：氦气，流速 1.8ml/min，进样口温度：300℃。

升温程序：1 维柱：35℃（10min）后以 0.5℃ /min 升至 60℃（0.2min）再以 2℃ /min 升至 220℃（0.2min）然后以 4℃ /min 升温至 300℃恒温 5min。

2 维柱：55℃（10min）后以 0.5℃ /min 升至 80℃（0.2min）再以 2℃ /min 升至 240℃（0.2min）然后以 4℃ /min 升温至 320℃恒温 5min。

传输线温度：280℃，调制周期：10s。

质谱方法：美国 LECO 公司的 Pegasus 4D 飞行时间质谱仪。

电子轰击离子源的电压为：−70Volts，检测器电压：1475V，离子源温度：240℃。

全谱图采集频率：100 spectra/s，采集质量数范围：40 ～ 520mu。

所得数据再经 Pegasus 4D 的工作站进一步处理。

图 2−19 是平湖四井原油 TIC 的二维图，进样量 0.5μL，分流比 700:1，用本样品的色谱条件共分离出 1784 个峰，其中信噪比在 100 以上的有 1643 个。

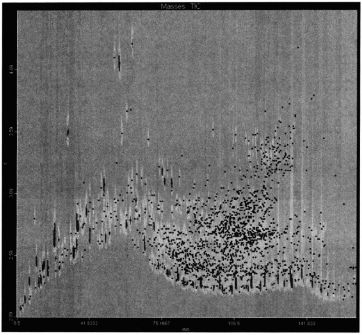


图 2−19　平湖四井原油 TIC 的二维图

2. 平湖四井原油（2778.5 ～ 2786.7m）nC_6—nC_8 的分离和定性

图 2−20 是平湖四井原油（2778.5 ～ 2786.7m）nC_6—nC_8 的三维立体图，图的 X 座标是一维色谱保留时间（min），Y 座标是二维色谱保留时间（s），向上的 Z 座标是二维图中各分离峰的投影图，它与色谱图或总离子流相同。三维图可作上下、左右转动，以获得目标化合物最佳分离的视觉图件，如图 2−21 在作旋转后可清晰地观察 Tol（甲苯）和推测 CYC_7（环庚烷）的分离和存在。平湖四井原油（2778.5 ～ 2786.7m）nC_6—nC_8 的定性结果示于表 2−4，自动完成的谱库检索给出定性表，峰的信噪比（S/N）很高，均在 100 以上，由 140 ～ 176903。由表可见，峰的质谱图与 Nist5.0 谱库质谱图的吻合度（Similarity）均在 800 以上（1000 即表示 100% 吻合），其中约 60% 峰的吻合度≥ 900，但质谱图检索结果属推测定性，本表是依据图 1−8 至图 1−10 和表 1−6 至表 1−8 的标样及图 2−5 和表 2−2 标样，以及第一章介绍的 ASTM D5134−98 的定性成果和本章对平湖四井原油的定性结果（图 2−4），与表 2−4 原谱库检索定性成果进行对比和修改后的结果。其中有三个峰因在谱库中没找到该化合物，因此没有吻合度的数据。

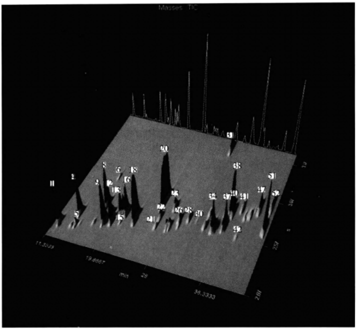


图 2-20　平湖四井原油（2778.5 ～ 2786.7m）nC_6—nC_8 的三维立体图

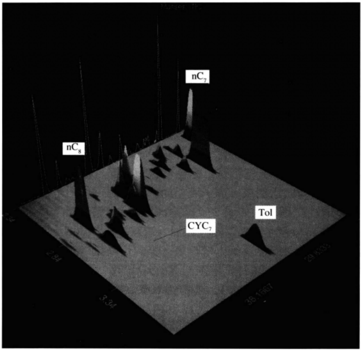


图 2-21　旋转后得到的 nC_7—nC_8 的三维立体图

表 2-4 平湖四井原油 nC_6—nC_8 段定性表

峰号	化合物名称	吻合度	一维柱保留时间(min)	一维柱保留指数	二维柱保留时间(s)	特征峰(m/z)	定量峰(m/z)	峰面积
1	正己烷	964	12.1667	600.00	2.24	57	T	27499972
2	三氯甲烷	959	12.3333	601.56	2.63	83	T	45811
3	2,2- 二甲基 - 戊烷	944	14.1667	618.75	2.24	57	T	2043069
4	甲基 - 环戊烷	933	14.3333	620.31	2.38	56	T	28037722
5	2,4- 二甲基 - 戊烷	908	14.6667	623.44	2.26	57	T	6490654
6	苯	977	16.5	640.62	2.89	78	T	2812078
7	3,3- 二甲基 - 戊烷	924	17	645.31	2.33	43	T	1898432
8	环己烷	928	17.5	650.00	2.54	56	T	37444909
9	2- 甲基 - 己烷	967	18.5	659.38	2.37	43	T	36916221
10	2,3- 二甲基 - 戊烷	936	18.6667	660.94	2.38	56	T	12273505
11	1,1- 二甲基 - 环戊烷	877	19	664.06	2.47	56	T	8506526
12	3- 甲基 - 己烷	949	19.5	668.75	2.4	43	T	40303403
13	顺 -1,3- 二甲基 - 环戊烷	929	20.3333	676.56	2.49	70	T	19802343
14	反 -1,3- 二甲基 - 环戊烷	936	20.667	679.69	2.51	70	T	18029827
15	3- 乙基 - 戊烷	915	20.8333	681.25	2.42	43	T	2592886
16	反 -1,2- 二甲基 - 环戊烷	924	21	682.81	2.52	70	T	72603329
17	2,2,4- 三甲基 - 戊烷	893	21.3333	685.94	2.37	57	T	292446
18	正庚烷	963	22.8333	700.00	2.49	57	T	80569385
19	顺 -1,2- 二甲基 - 环戊烷	890	25.5	713.91	2.68	56	T	203972
20	甲基 - 环己烷	869	25.8333	715.65	2.79	99	T	131391660
21	2,2- 二甲基 - 己烷	945	26.3333	718.26	2.47	99	T	2978423
22	1,1,3- 三甲基 - 环戊烷	873	26.3333	718.26	2.57	69	T	10756216
23	乙基 - 环戊烷	899	27.6667	725.22	2.72	69	T	14529936
24	2,5- 二甲基 - 己烷	930	28	726.96	2.49	57	T	9850574
25	2,4- 二甲基 - 己烷	946	28.3333	728.70	2.5	57	T	9351331
26	(1 反，2 顺，4) -1,2,4- 三甲基 - 环戊烷	843	29.3333	733.91	2.6	70	T	11884631
27	3,3- 二甲基 - 己烷	912	29.5	734.78	2.54	43	T	2940250
28	(1 反，2 顺，3) -1,2,3- 三甲基 - 环戊烷	838	30.5	740.00	2.65	70	T	9874197

续表

峰号	化合物名称	吻合度	一维柱保留时间(min)	一维柱保留指数	二维柱保留时间(s)	特征峰(m/z)	定量峰(m/z)	峰面积
29	2,3,4- 三甲基 - 戊烷	926	31.1667	743.48	2.59	43	T	358489
30	2,3,3- 三甲基 - 戊烷	907	31.8333	746.96	2.64	43	T	591353
31	甲苯	943	31.8333	746.96	3.59	91	T	32614607
32	2,3- 二甲基 - 己烷	935	33.3333	754.78	2.61	43	T	9557193
33	1,1,2- 三甲基 - 环戊烷	808	33.3333	754.78	2.77	56	T	4844759
34	2- 甲基 - 庚烷	943	34.5	760.87	2.61	57	T	71984914
35	4- 甲基 -+ 戊烷，3- 乙基 -3- 甲基 - 庚烷		35	763.48	2.65	56	T	4177694
36	(1 顺，2 反，4-+1 顺，2 顺，4) -1,2,4- 三甲基 - 环丙烷	883	35.5	766.09	2.77	70	T	1586564
37	3- 甲基 - 庚烷	926	36.1667	769.57	2.68	43	T	43701976
38	(1 顺，2 反，3) -1,2,3- 三甲基 - 环戊烷		36.1667	769.57	2.87	55	T	141918940
39	3- 乙基 - 己烷	956	36.3333	770.43	2.66	85	T	5106541
40	反 -1,4- 二甲基 - 环己烷	924	36.3333	770.43	2.91	97	T	55989858
41	1,1- 二甲基 - 环己烷	888	37.6667	777.39	2.91	97	T	10778130
42	2,2,5- 三甲基 - 己烷	894	38.5	781.74	2.58	57	T	1298756
43	反 -1- 乙基 -3- 甲基 - 环戊烷	861	38.5	781.74	2.82	55	T	336468
44	顺 -1- 乙基 -3- 甲基 - 环戊烷		39.1667	785.22	3.18	55	T	141163
45	2,2,4- 三甲基 - 己烷	829	39.8333	788.70	2.64	55	T	15991328
46	1- 乙基 -1- 甲基 - 环戊烷	867	39.8333	788.70	2.91	57	T	51126
47	反 -1,2- 二甲基 - 环己烷	909	40.3333	791.30	2.94	97	T	33506248
48	(1 顺，2 顺，3) -1,2,3- 三甲基 - 环戊烷	845	41.5	797.39	2.95	70	T	151339
49	P-C_8	831	41.8333	799.13	2.72	43	T	3740957
50	N	852	41.8333	799.13	2.73	55	T	3843195
51	正辛烷	953	42	800.00	2.77	114	T	62682331
52	顺 -1,4- 二甲基 - 环己烷	901	42	800.00	3.02	55	T	26432366

T—总离子流图（TIC）。

3. 极性有差异的共逸出峰可得到正交分离

平湖四井轻质原油样在做色谱或色质分析时有共逸出峰，当两个共逸出的化合物极性有差异时，在经二维柱后可得到分离，在 nC_6—nC_8 段共有九对化合物共逸出（表 2–5），每个共逸出峰中的两个化合物在一维色谱柱上有相同的保留时间，但二维色谱柱上有不同的保留时间。反 –1,3– 二甲基 – 环戊烷与 3– 乙基 – 戊烷在做色谱分析时，不易得到完全的分离而呈肩峰出现，现它们的一维色谱保留时间分别为 20.6667s、20.8333s；且二维色谱保留时间分别为 2.51s、2.42s 故可得完全的分离（图 2–20）。

表 2–5 平湖四井原油 nC_6—nC_8 段九个被分离的共逸出峰表

NO.	峰号	化合物名称	吻合度	1 维柱保留时间（min）	2 维柱保留时间（s）
1	21	2,2– 二甲基 – 己烷	945	26.3333	2.47
	22	1,1,3– 三甲基 – 环戊烷	873	26.3333	2.57
2	30	2,3,3– 三甲基 – 戊烷	907	31.8333	2.64
	31	甲苯	943	31.8333	3.59
3	32	2,3– 二甲基 – 己烷	935	33.3333	2.61
	33	1,1,2– 三甲基 – 环戊烷	808	33.3333	2.77
4	37	3– 甲基 – 庚烷	926	36.1667	2.68
	38	（1 顺，2 反，3）–1,2,3– 三甲基 – 环戊烷		36.1667	2.87
5	39	3– 乙基 – 己烷	956	36.3333	2.66
	40	反 –1,4– 二甲基 – 环己烷	924	36.3333	2.91
6	45	2,2,4– 三甲基 – 己烷	829	39.8333	2.64
	46	1– 乙基 –1– 甲基 – 环戊烷	867	39.8333	2.91
7	49	$P-C_8$	831	41.8333	2.72
	50	N	852	41.8333	2.73
8	51	正辛烷	953	42	2.77
	52	顺 –1,4– 二甲基 – 环己烷	901	42	3.02

共逸出峰的色谱图和用 Nist 5.0 谱库检索的结果举例于下：如 2,2– 二甲基己烷和 1,1,3– 三甲基环戊烷在作一般的色谱分析时共逸出，保留时间均为 26.3333min，因两化合物一为链烷，另一为环烷，在第二维色谱柱上就可得到分离，保留时间分别为 2.47s 和 2.57s。如图 2–22 所示，左图是第二维色谱柱的色谱图，横座标分三行，第一行为化合物在一维色谱柱上的保留时间 min，第二行为在二维色谱柱上的保留时间 s，第三行 TIC 代表是总离子流图（也可为某一质量色谱图）。右图第一列三张图是有关 2,2– 二甲基已烷的，最顶部是其质谱图，中间是 ChromaTOF 软件自动对被检出峰进行去卷积解析（True Signal Deconvolution），得到干净的质谱图，底部一幅是经谱库（Nist 5.0）检索后得到吻合

度（Similarity）最佳的质谱图，2, 2– 二甲基己烷检索结果吻合度为 940。最右边一列图是 1, 1, 3– 三甲基环戊烷的，内容同上。

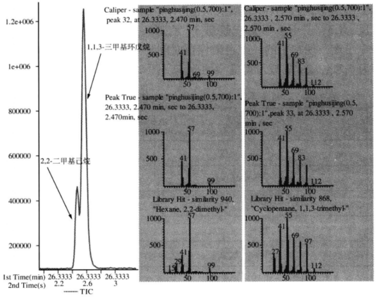


图 2–22　2,2– 二甲基己烷与 1, 1, 3– 三甲基环戊烷的第二维色谱图及两峰的质谱图和 Nist5.0 谱库质谱图

又如，甲苯和 2, 3, 3– 三甲基戊烷在一维色谱柱上保留时间均为 31.8333min 共逸出，二维色谱柱上保留时间有明显区别，分别为 2.64s 和 3.59s，见图 2–23，图的含义同上。

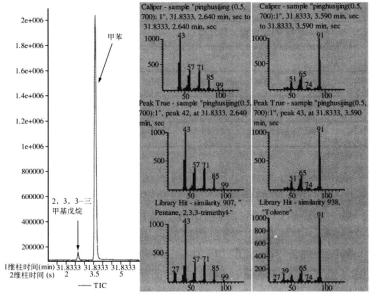


图 2–23　2,3,3– 三甲基戊烷和甲苯的第二维色谱图和两峰的质谱图与 Nist5.0 谱库质谱图

正辛烷和 1,4– 二甲基环己烷两化合物在一维色谱柱上保留时间均为 42min 共逸出，二维色谱柱上保留时间有区别，分别为 2.77s 和 3.02s，见图 2–24，图的含义同上。

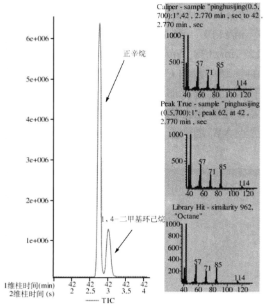


图 2–24　正辛烷和 1,4– 二甲基环己烷的第二维色谱图和两峰的质谱图与 Nist5.0 谱库质谱图

当两个都是芳香烃化合物，但它们的极性有差异时，也会被分离，如据谱库检索推测定性的 2,2– 二甲基 – 丙基苯（12 号）和 1– 甲基 –2– 丙基苯（13 号）化合物即被分离（图 2–25）。在表 2–5 中这类化合物共有三对，即 12、13 ；19、20 和 24、25 号峰。

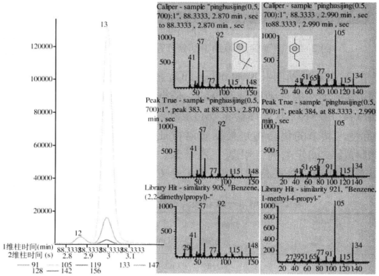


图 2–25　12、13 号峰的第二维色谱图和两峰的质谱图与 Nist5.0 谱库质谱图

当共逸出峰极性相似，如反 -1,3- 二甲基环己烷和顺 -1,4- 二甲基环己烷，或 4- 甲基庚烷和 3- 甲基 -3- 乙基戊烷均为同碳数的环己烷或异构链烷，则目前的全二维气相色谱条件也不能将其分离。

4. 平湖四井原油芳香烃化合物的分离和检测

图 2–26 是 m/z91、m/z105、m/z119、m/z133、m/z147、m/z128、m/z142、m/z156、m/z170、m/z184、m/z198、m/z212、m/z178、m/z192、m/z206 和 m/z220 的质量色谱图，所选择的质荷比值是各种烷基苯的基峰、萘和 C_1—C_5 烷基萘、菲和 C_1—C_3 烷基菲的分子离子峰以及 nC_9—nC_{15} 的分子离子峰，以凸显那些芳香烃类的目标化合物。由图 2–26 可清晰地观察到平湖四井轻质原油芳香烃类化合物主要部分的概貌，二维色谱保留时间在正构烷烃和芳香烃类化合物之间的黑点大都是检测到的环烷烃类化合物，似可用于油—油对比等研究。

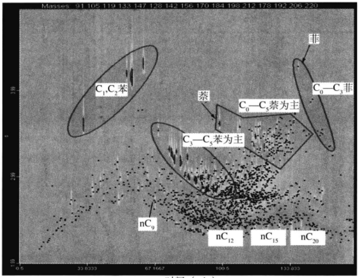


图 2–26　平湖四井原油中部分芳香烃类化合物的分布图

图 2–27、表 2–6 是平湖四井原油 nC_{10}—nC_{11} 段芳香烃化合物的立体三维图和定性表，表 2–6 中化合物结构定性的精细度是不等的，依据标样和文献资料定性的化合物精细度最高，可靠性也最高，用 Nist 5.0 谱库检索吻合度在 900 以上的，表中也列出了精细的结构定性，但为推测定性，其余的化合物是根据质谱特征定性，为了化合物定性有可靠性，就下降了定性的精细程度，如定名为二甲基 - 乙基苯，该化合物的甲基和乙基取代位置是未知的，又如 C_5,Bz 则仅明确它分子量为 148，有五个 C—C 键取代的苯。

表 2–6　nC_{10}—nC_{11} 段芳香烃化合物的定性表

编号	化合物名称	基峰 / 分子离子峰	一维柱 Rt (min)	二维柱 Rt (s)	保留指数	吻合度	峰面积
	葵烷	57/142	67.1667	2.70	1000.00	907	34528591
1	1,2,3,- 三甲基 - 苯	105/120	83.0000	3.23	1004.69	950	2855755

续表

编号	化合物 名　称	基峰 / 分子离子峰	一维柱 Rt (min)	二维柱 Rt (s)	保留指数	吻合度	峰面积
2	1- 甲基 -3- 异丙基 - 苯	119/134	83.3333	3.00	1007.81	956	2640780
3	1- 甲基 -4- 异丙基 - 苯	119/134	83.5000	2.99	1009.37		
4	二甲基 - 乙基 - 苯	119/134	83.8333	2.97	1012.50		766636
5	1- 甲基 -2- 异丙基 - 苯	119/134	85.1667	3.04	1025.00	933	260734
6	二甲基 - 乙基 - 苯	119/134	85.3333	3.04	1026.56		124876
7	1- 甲基 -3- 正丙基 - 苯	105/134	86.3333	2.94	1035.94	914	5487932
8	1- 甲基 -4- 正丙基 - 苯	105/134	87.1667	2.95	1043.75	907	1722481
9	丁基 - 苯	91/134	87.3333	2.94	1045.31	902	1247733
10	1,3- 二甲基 -5- 乙基 - 苯	119/134	87.5000	2.95	1046.87	952	2525943
11	二乙基 - 苯	105/134	87.6667	3.04	1048.44	881	48387
12	2,2- 二甲基 - 正丙基 - 苯	92/148	88.3333	2.87	1054.69	905	33935
13	1- 甲基 -2- 正丙基 - 苯	105/134	88.3333	2.99	1054.69	921	875943
14	1,4- 二甲基 -2- 乙基 - 苯	119/134	89.6667	2.98	1067.19	965	2101626
15	1,2- 二甲基 -4- 乙基 - 苯	119/134	90.3333	2.98	1073.44	959	1464384
16	二甲基 - 异丙基 - 苯	134/148	90.5000	2.90	1075.00		15779
17	1- 乙基正丙基 - 苯	91/148	90.6667	2.87	1076.56	915	99817
18	1,3- 二甲基 -2- 乙基 - 苯	119/134	90.8333	3.04	1078.12	961	396450
19	4- 叔 - 丁基甲苯	105/148	91.1667	2.86	1081.25	917	112786
20	1,1- 二甲基丙基苯	119/148	91.1667	2.94	1081.25	904	28566
21	1- 甲基 -4- （2- 甲基丙基） - 苯	105/148	92.1667	2.82	1090.63	909	523049
22	二甲基 - 乙基 - 苯	119/134	92.1667	3.06	1090.63	962	387155
23	C_5，苯	119/148	92.3333	2.85	1092.19	840	759258
24	C_5，苯	105/148	92.6667	2.83	1095.31	875	688162
25	C_5，苯	133/148	92.6667	2.92	1095.31	856	17178
26	C_5，苯	119/148	92.8333	2.86	1096.87	872	447192

注：编号—与图 2–27 中的编号相对应；吻合度—用 Nist 5.0 质谱质检索而得；峰面积—为质谱图基峰的峰面积。

由本章第二节二 3 和图 2-11 用 GC/MS 在平湖 4 井原油中 nC_{10}—nC_{11} 段检出 15 个 C_4 取代的苯和 2 个 C_5 取代的苯共 17 个，现用全二维气相色谱—飞行时间质谱联用仪测定平湖 4 井原油在 nC_{10}—nC_{11} 段共检出 26 个芳香烃化合物（表 2-6、图 2-27），其中：C_3 取代的苯 1 个；C_4 取代的苯 16 个：C_5 取代的苯 9 个，比用 GC/MS 测定在分辨率和灵敏度上有明显的提高，按理论计算 10 个碳的芳香烃类化合物可有 23 个（参见第一章），现在已检出的化合物约占 62%。

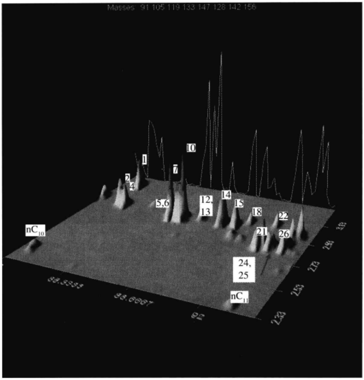


图 2-27 nC_{10}—nC_{11} 段芳香烃化合物的立体三维图
图中编号与表 2-6 的编号相对应

5. 平湖四井原油金刚烷类化合物的分离和检测

在本章第二节金刚烷中已介绍了该类化合物的结构，和用色谱—质谱仪测定它们在原油中的分布和定性等。用第一章的色谱条件分离原油 C_5—C_{13} 轻馏分时，分离程度较高的金刚烷类化合物有 1,3-、1,2- 二甲基金刚烷和 c,1,3,4- 三甲基金刚烷，其他金刚烷类化合物为共逸出峰。用二维色谱检测时原油中金刚烷类化合物的分离效果可有所提高，图 2-28 为平湖四井原油 nC_{10}—nC_{13} 段中金刚烷类化合物的三维立体图，这是该类化合物质谱图中基峰的质量色谱图，即 m/z136、m/z135、m/z149、m/z163、m/z177 的叠加图，为了便于确定它们的保留位置，增加了 nC_{10}—nC_{13} 分子离子峰的质量色谱图，即 m/z142、m/z156、m/z170 和 m/z184，由于正构烷烃的分子离子峰强度低、单一，可使图的背景清晰地突出金刚烷类化合物的峰，若改为 TIC 就很难辨认图中那些可能是金刚烷类化合物了。

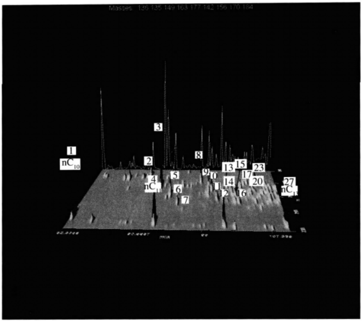


图 2-28　平湖四井原油 nC_{10}—nC_{13} 段中金刚烷类化合物的三维立体图
图中编号与表 2-7 中编号相同

表 2-7 是平湖四井原油 nC_{10}—nC_{13} 段金刚烷类化合物的定性表，表中编号与三维立体图中编号相同。表中共定性 24 个金刚烷类化合物，这是以文献资料（Wingert,1992）标样的色谱质谱定性成果为依据，参考二维色谱所得峰的质谱图修改原始定性表后所得，没有标样和文献资料的化合物推测定性为 C_2−、C_3− 或 C_4− 金刚烷。其中有金刚烷、1− 甲基金刚烷、1,3− 二甲基金刚烷、2− 甲基金刚烷、反 −1,4− 二甲基金刚烷、1,2− 二甲基金刚烷、1− 乙基金刚烷、2− 乙基金刚烷和 1− 乙基 −3,5− 二甲基金刚烷共九个金刚烷类化合物的纯度较高，其质谱图与 Nist 5.0 谱库质谱图的吻合度均在 800 以上，分别为 812 ～ 937。由于金刚烷上甲基取代的个数不同（0 ～ 4），其极性有所变化，在二维色谱柱上的保留时间也作有规律的变化，非极性的正构烷烃的保留时间最短为 2.4s 左右，没有甲基取代的金刚烷在二维色谱柱上的保留时间最长达 3.01s，甲基取代的个数愈多保留时间变短。图 2-29 是其中四个金刚烷类化合物的结构图和用 Nist 5.0 谱库检索的结果，图的含义与图 2-22 相同，它们的吻合度为 837 ～ 937。

表 2-7　平湖四井原油 nC_{10}—nC_{13} 段金刚烷类化合物的定性表

峰的编号	化合物名称	吻合度	一维柱保留时间（min）	保留指数	二维柱保留时间（s）				特征峰（m/z）	定量峰（m/z）	峰面积
1	癸烷	936	82.5	1000.00	2.44				57	57	24528591
2	金刚烷	937	90.6667	1076.56		3.01			79	79	198472
3	1− 甲基 − 金刚烷	884	92.6667	1095.31		2.85			135	135	480793

续表

峰的编号	化合物名称	吻合度	一维柱保留时间（min）	保留指数	二维柱保留时间（s）				特征峰（m/z）	定量峰（m/z）	峰面积
4	正十一烷	963	93.1667	1100.00	2.37				43	43	37800448
5	1，3－二甲基－金刚烷	896	94.3333	1113.72			2.71		149	149	254979
6	1，3，5，－三甲基－金刚烷（混）		95.5	1127.45				2.61			
7	1，3，5，7－四甲基－金刚烷（混）										
8	2－甲基金刚烷	837	98.5	1162.74		2.94			79	135	332897
9	顺－1，4－二甲基－金刚烷（混）		99.6667	1176.47			2.77				
10	反－1，4－二甲基－金刚烷	877	100	1180.39			2.81		149	149	46126
11	1，3，6－三甲基－金刚烷（混）		100.833	1190.19				2.67	107	107	
12	正十二烷	951	101.667	1200.00	2.37				85	85	11143893
13	1，2－二甲基－金刚烷	881	102.333	1208.69			2.85		149	149	163808
14	顺－1，3，4－三甲基－金刚烷（混）		103	1217.39				2.74			
15	反－1，3，4－三甲基－金刚烷（混）		103.167	1219.57				2.74			
16	1，2，5，7－四甲基－金刚烷（混）		103.833	1228.25	2.63						
17	1－乙基金刚烷	901	104.333	1234.78		2.84			135	135	74966
18	C_2－金刚烷（混）		105.333	1247.82			2.73		149	149	
19	1－乙基－3－甲基－金刚烷（混）		105.5	1250.00			2.71		93	93	
20	1－乙基－3，5－二甲基－金刚烷	819	105.667	1252.18	2.74				107	107	78014
21	C_2－金刚烷（混）		106.5	1263.04		2.88			135	135	
22	C_4－金刚烷（混）		106.667	1265.22	2.54				177	177	
23	2－乙基金刚烷	812	107.333	1273.91		2.82			135	135	7784.1
24	C_3－金刚烷（混）		107.667	1278.27				2.76	149	149	
25	C_3－金刚烷（混）		108.5	1289.13				2.84	163	163	
26	C_4－金刚烷（混）		108.667	1291.31	2.69				177	177	
27	正十三烷	964	109.333	1300.00	2.36				57	57	47049453

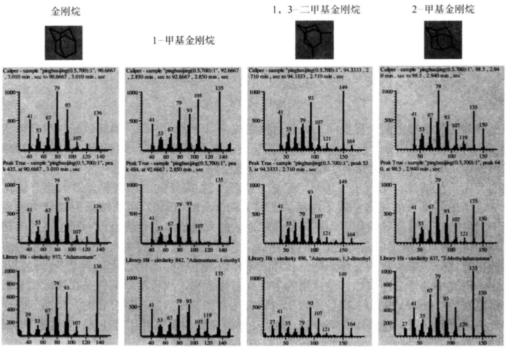


图 2-29　四个金刚烷类化合物的结构图和用 Nist 5.0 谱库检索的结果

6. 小结

气相色谱—飞行时间质谱有很高的灵敏度和分辨率，平湖四井原油在 nC_6—nC_8 段分离和定性 52 个化合物，在作 GC、GC/MS 分析时一般难以分离的九个共逸出峰均获清晰的分离，可清晰地观察到平湖四井轻质原油芳香烃类化合物主要部分的概貌。在 nC_{10}—nC_{11} 段检出 26 个芳香烃化合物，按理论计算十个碳的芳香烃类化合物可有 23 个，现在已检出的化合物约占 62%。在 C_{10}—C_{13} 段定性 24 个金刚烷类化合物，其中有九个金刚烷类化合物的纯度较高，其质谱图与 Nist 5.0 谱库质谱图的吻合度均在 800 以上，分别为 812 ~ 937。

其数据处理软件有分类功能，若能对样品检测结果中的含氧、硫、氮化合物进行分类，则该仪器在地球化学研究中更具应用前景。

本研究为初次尝试，存在许多不足之处，如色谱条件的优化等。

第三章　原油轻馏分中单萜类的分离分析方法和定性

单萜类化合物由两个异戊间二烯化合物组成，可分无环单萜、单环单萜和双环单萜三类，是精油的主要成分，已有几百年的研究历史。出版专著众多，如 Nicholas H.J.（1967）、龙康候等（1984）对广泛分布于植物、昆虫及微生物等生物体中的这一大类化合物做了详细的介绍；丛浦珠、李笋玉（2003）汇总、整理了近 40 年的文献资料，对天然有机化合物（包括单萜类）的质谱学做了详尽的汇编；Simoneit（1986）也总结认为单萜类主要发现于大多数芳香型高等植物中，在毗邻森林地区的大气飘尘中也鉴定出不同浓度的单萜烯 [Simoneit,1991]。由于单萜类是 C_{10} 的化合物，易挥发损失，且骨架比较简单，其生源演化途径可能比分子量较重的三环二萜、五环三萜和甾类生物标志化合物复杂得多，它们在地球化学研究中的重要性不如目前常用的生物标志化合物，故目前单萜烷类在地球化学研究中鲜见报道（Peters,2005）。但烃源岩中单萜类化合物的输入是客观存在的，轻馏分同样含有反映母源的信息，轻馏分研究与甾、萜类生物标志物的研究可互为补充，若能有所突破，无疑在石油勘探中将有重大的实用价值，应予以足够的重视。

第一节　八种香精油的色谱—质谱分析和定性

对八种精油：薄荷油、橘子皮油、桂花油、玫瑰油、杂樟油、牡丹油、松节油和香柏油进行了色谱—质谱分析，测得它们的保留位置和质谱图，并依据质谱图库 Nist 0.5 检索和文献报道（丛浦珠，2003）做了推测性定性，为进一步研究原油或抽提物轻馏分中单萜烷类化合物的地球化学意义做一些基础性工作。

一、实验条件

Agilent 5975MSD，GC6890N 配有 7683B 自动进样器、Nist 0.5 谱库（有 190825 张谱图）、“PTV”进样器、“反吹”、G3180B“微流控”装置和“FID”检测器。采用“PTV—反吹”法，全油一次进样，用“微流控”装置控制在分析柱的末端分流，按一定的分流比，一部分进入 FID 检测器，另一部分进入 MSD 检测器，同时获得保留时间几乎相同的色谱和色质全扫描检测结果。

色谱条件：采用恒压模式，载气为氦气，前置压力为 143kPa，平均线速度 14cm/s；色谱柱为 HP PONA 柱 50m × 0.20mm × 0.5μm；炉温程序：35℃恒温 10min，以 0.5℃ /min 速率升至 60℃，再以 2.0℃ /min 升至 200℃，然后以 4℃ /min 升至 280℃，恒温 5min；PTV 进样器：始温 220℃，恒温 44min，以 3℃ /min 升至 350℃，恒温 106min，分流比为 100 ： 1；EPC_2：初始压力 143kPa，恒压 45min，以 20kPa/min 程序升压至 160kPa，恒压 105min；“微流控”条件：从“微流控”到 FID 和 MSD 的阻尼管分别选为 0.88m × 0.18mm 和 3.95m × 0.18mm 的脱活弹性毛细柱。

质谱条件：采用 EI，70eV，离子源温度 230℃，四极杆温度 150℃，质量扫描范围 45 ～

400amu，FID 检测器 300℃，空气 400mL/min，H_2 30mL/min，尾吹 He 气 25mL/min。

二、六种精油中部分单萜类化合物的推测定性

六种精油做 GC/MS 分析后，其总离子图（TIC）示于图 3–1，薄荷油、橘子皮油、玫瑰油、松节油和桂花油其组成以单萜类化合物为主峰，但松节油的 TIC 分布图呈双峰形，后峰丰度较小，为倍半萜类，杂樟油、香柏油和牡丹油则以倍半萜类化合物或≥ C_{15} 的化合物为主峰，六种精油中部分单萜类化合物的推测定性结果见表 3–1，表中化合物保留时间与图 3–1 中各种精油 TIC 图上峰的保留时间相对应，表中“对应结构示意图编号”一栏中的 A、B、…，与图 3–2、图 3–3 中的注相互对应。化合物的定性采用俗名为主，如薄荷醇、桧烯等，以便于直观地与该化合物的生源相联系。表 3–1 定性的 50 个化合物中，用 Nist 0.5 质谱图库检索时的 Match 和 R Match 值在 900 以上的有 40 个（占 4/5），其他 10 个也都在 800 以上，Match 和 R Match 值为 1000 时，表示样品中化合物质谱图与谱库中质谱图是 100% 吻合，说明表中化合物的推测定性具一定的可靠程度，但有的化合物如薄荷酮、柠檬醛等，其立体异构体质谱图虽有区别，但较近似，由于缺乏标样共注，或文献报道的保留时间顺序，就定名为顺或反 – 柠檬醛等，此外，桧烯和水芹烯也因相同的原因而未能区分。总之，单萜特别是倍半萜用质谱鉴定结构较为困难（丛浦珠，2003），表 3–1 中化合物为推测定性，仅供参考用。

表 3–1　六种精油中部分单萜类化合物的推测定性表

油样名称	GC/MS 保留时间（min）	对应结构示意图编号	化合物名称	分子式	分子离子峰 m/z	基峰 m/z	定性依据
薄荷油	80.23	A	1R–à–Pinene α – 蒎稀	$C_{10}H_{16}$	136	93	945,948
	85.29	C	Sabinene 桧烯 或 β –Phellandrene β – 水芹烯	$C_{10}H_{16}$	136	93	886,947
	85.86	B	β –Pinene β – 蒎稀	$C_{10}H_{16}$	136	93	922,924
	87.22		3–Octanol 3– 辛醇	$C_8H_{18}O$	130	59	948,968,
	87.44		β –Myrcene 月桂烯（香叶烯）	$C_{10}H_{16}$	136	93	817,840
	92.31	D	Limonene 柠檬烯	$C_{10}H_{16}$	136	68	928,929
	104.27	I	Menthone 薄荷酮 或 trans–Menthone 反式薄荷酮	$C_8H_{18}O$	154	112	938,953
	105.01	I	Menthone 薄荷酮 或 trans–Menthone 反式薄荷酮	$C_8H_{18}O$	154	112	940,941
	105.59	N	Menthol 薄荷醇 或 Isomenthol 异薄荷醇	$C_{10}H_{20}O$	156	71	934,937
	106.83	O	Menthan–1–ol 薄荷烷 –1– 醇 或 trans–menthan–1–ol 反式薄荷烷 –1– 醇	$C_{10}H_{20}O$	156	71	955,959
	107.46	N	Menthol 薄荷醇 或 Isomenthol 异薄荷醇	$C_{10}H_{20}O$	156	71	912,917
	107.71	Q	α –Terpineol　α – 松油醇	$C_8H_{18}O$	154	59	843,852
	111.32	J	Pulegone 番薄荷酮	$C_{10}H_{16}O$	152	81	817,846
	112.34	K	Perperitone 辣薄荷酮	$C_{10}H_{16}O$	152	82	925,927
	113.16	X	cis or trans–Citral 顺 或 反 – 柠檬醛	$C_{10}H_{16}O$	152	69	901,937
	116.23	R	Isomenthol–acetate	$C_{12}H_{22}O_2$	198	95	960,965

续表

油样名称	GC/MS 保留时间（min）	对应结构示意图编号	化合物名称	分子式	分子离子峰 m/z	基峰 m/z	定性依据
橘子皮油	80.24	A	1R–à–Pinene α – 蒎稀	$C_{10}H_{16}$	136	93	941,945
	85.30	E	β –Phellandrene β – 水芹烯 或 Sabinene 桧烯	$C_{10}H_{16}$	136	93	822,903
	85.87	B	β –Pinene β – 蒎稀	$C_{10}H_{16}$	136	93	906,931
	87.19		Octanal 辛醛	$C_8H_{16}O$	128	57	942,959
	87.48	V	β –Myrcene β – 香叶烯	$C_{10}H_{16}$	136	93	906,906
	92.75	D	Limonene 柠檬烯	$C_{10}H_{16}$	136	68	926,926
	98.79	Z	β –Linalool β – 芳樟醇	$C_{10}H_{18}O$	154	93	867,868
	108.15	W	Decanal 癸醛	$C_{10}H_{20}O$	156	57	924,934
	108.65	AD	Acetic acid octyl ester	$C_{10}H_{20}O_2$	172	56	893,910
	110.88	X	cis or trans–Citral 顺 或 反 – 柠檬醛	$C_{10}H_{16}O$	152	69	834,840
杂樟油	92.11	M	1,8–Cineole 1,8– 桉油精	$C_{10}H_{18}O$	154	81	952,954
	96.31		α –Methyl– α –[4–methyl–3–pentenyl]–oxiranemethanol	$C_{10}H_{18}O_2$	170	59	905,905
	99.83	Z	β –Linalool β – 芳樟醇	$C_{10}H_{18}O$	154	93	898,898
	103.30	H	Camphor 樟脑	$C_{10}H_{16}O$	152	95	979,980
	106.56	AB	2,6–dimethyl–3,7–Octadiene–2,6–diol	$C_{10}H_{18}O_2$	170	82	873,893
	106.69	P	Terpinen–4–ol; 松油烯 –4– 醇	$C_{10}H_{18}O$	154	71	901,920
	107.68	Q	α –Terpineol α – 松油醇	$C_{10}H_{18}O$	154	59	935,937
	112.30	Y	3,7–dimethyl–2,6–Octadien–1–ol	$C_{10}H_{18}O$	154	69	873,875
	113.28	AC	2,6–dimethyl–1,7–Octadiene–3,6–diol	$C_{10}H_{18}O_2$	170	67	881,952
	115.32	U	5– （2–propenyl） –1,3–Benzodioxole	$C_{10}H_{10}O_2$	162	162	958,958
香柏油	80.32	A	1R–à–Pinene α – 蒎稀	$C_{10}H_{16}$	136	136	939,940
	92.17	D	Limonene 柠檬烯	$C_{10}H_{16}$	136	136	909,913
	107.42	Q	à–Terpineol α – 松油醇	$C_{10}H_{18}O$	154	59	932,941
松节油	81.47	A	1R–à–Pinene α – 蒎稀	$C_{10}H_{16}$	136	93	951,953
	82.51	F	Camphene 莰烯	$C_{10}H_{16}$	136	93	941,954
	86.31	B	β –Pinene β – 蒎稀	$C_{10}H_{16}$	136	93	932,933
	87.57	V	β –Myrcene 香叶烯	$C_{10}H_{16}$	136	93	917,917
	90.24	L	1,4–Cineol 1,4– 桉树脑	$C_{10}H_{18}O$	154	111	913,930
	91.09	S	m or o–Cymene 百里香素	$C_{10}H_{14}$	134	119	926,932
	98.49	G	Terpinolene 异松油烯	$C_{10}H_{16}$	136	68	931,931

续表

油样名称	GC/MS 保留时间（min）	对应结构示意图编号	化合物名称	分子式	分子离子峰 m/z	基峰 m/z	定性依据
牡丹油	99.09	Z	β –Linalool β – 芳樟醇	$C_{10}H_{18}O$	154	71	896,896
	103.75	T	Benzyl acetate 苯基乙酸酯	$C_9H_{10}O_2$	150	108	964,964
	107.56	Q	à–Terpineol α – 松油醇	$C_{10}H_{18}O$	154	59	925,932
	110.23	AA	Citronellol 香茅醇	$C_{10}H_{18}O$	156	69	936,937

注：定性依据中数据为用 Nist 0.5 质谱图库检索时的 Match 和 R Match 值。

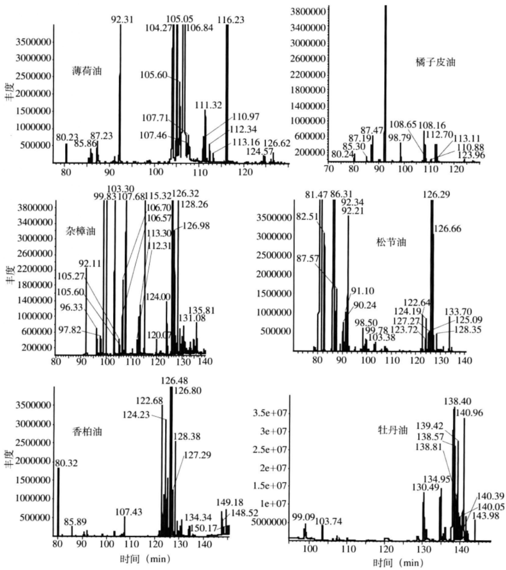


图 3–1　六种精油的 TIC 图

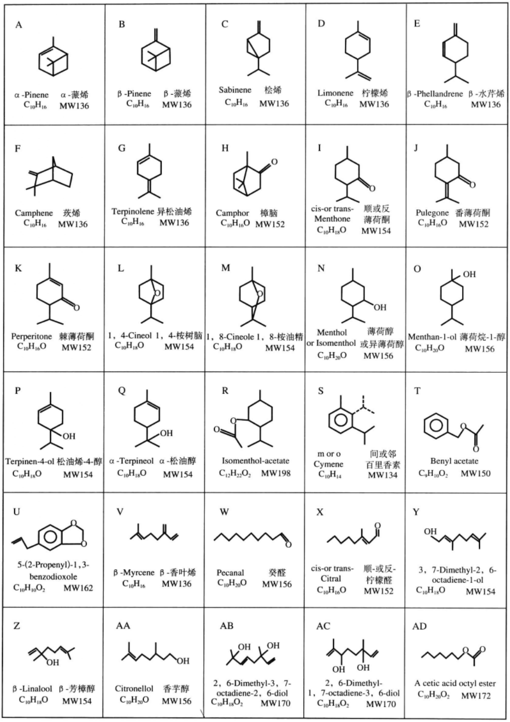


图 3-2 六种精油中部分单萜类化合物的结构示意图

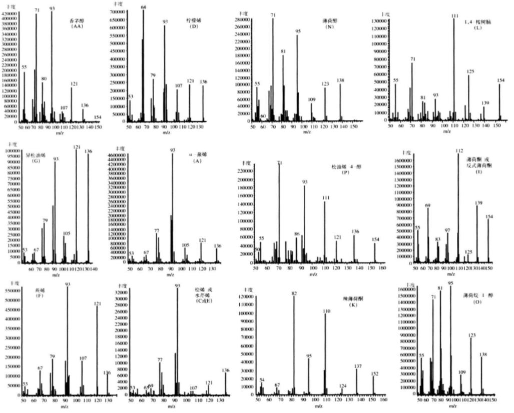


图 3–3　六种精油中部分单萜类化合物的质谱图

图中 A、B…与图 3–2 和表 3–1 中“对应结构示意图编号”一栏相互对应

第二节　松节油加氢实验和定性

一、实验条件

分析纯松节油，采用雷尼镍作催化剂，在釜温 120℃，釜压 40at（约 4MPa）条件下，加氢 1h。加氢后的松节油中加入 HP 公司的 Low Boiling Point Calib. Sample No.2（nC_5—nC_{16}）后做 GC/MS 分析。

二、加氢松节油中单萜烷类化合物的推测定性

所得 TIC 和 GC 分析及其单萜烷类化合物的色谱峰定性结果见图 3–4 和表 3–2 。定性依据 Nist 0.5 谱库和文献资料（龙康侯，1984；丛浦珠，2003；Wang，2007）。

图 3–4、表 3–2 中，共定性 15 个化合物，其中 3 个正构烷烃（1、12、15 号）和 1– 甲基 –4– 异丙基苯（13 号）是有标样共注的，定性可靠程度最高，样品中最强（10 号）和次强峰（8 号）经 Nist0.5 谱库检索均为蒎烷，反映与 Nist0.5 谱库质谱图吻合程度的 Match 值高达 950 左右（表 3–2）。龙康候报道（1984）松节油中主要成分为 1R– α –

蒎稀，β－蒎稀为次强峰，加氢后生成顺－和反－蒎烷的混合物，也应以前者为主，故加氢松节油中主要成分10号峰应为顺－蒎烷，8号峰为反－蒎烷，其结构和质谱图见图3–5。2,6–二甲基－辛烷（4号）、反 –1– 甲基 –4– 异丙基－环己烷（11号）两个化合物的定性，除谱库检索Match值均超过900外，尚与文献（Wang,2007）的研究成果相吻，其他七个化合物的定性仅依据谱库检索做推测定性，2、6、9、14号四个峰的Match值均在800以上，质谱图和结构见图3–5，3、5、7号三个四甲基环己烷定性的可靠程度相对较差。

表 3–2　加氢松节油加 nC_5—nC_{16} 正构烷烃标样后，单萜烷类区域的定性表

序号	Rt	名　称	BP/MW	Kovat 值	定性依据
1	74.817	Nonane（壬烷）	57/128	900.00	*956, 标样
2	77.791	Tricyclene（三环烯） 1,7,7–Trimethyltricyclo[2.2.1.0（2,6）]heptane	93/136	920.42	*901
3	79.256	trans–1,1,3,5–Tetramethylcyclohexane	125/140	930.48	*821
4	80.544	2,6–Dimethyl–Octane（2,6–二甲基－辛烷）	57/142	939.32	*916
5	81.012	cis–1,1,3,5–Tetramethylcyclohexane	83/140	942.53	*761
6	81.382	Camphane（莰烷） 1,7,7–Trimethylbicyclo[2.2.1]heptane	95/138	945.07	*876
7	83.172	1,1,2,3–Tetramethylcyclohexane	69/140	957.36	*729
8	84.954	t–Pinane（反蒎烷） 2,6,6–Trimethylbicyclo（3.1.1）heptane	95/138	969.59	*947,#
9	85.935	Isocamphane（异莰烷） 2,2,3–Trimethylbicyclo[2.2.1]heptane	95/138	976.33	*944
10	87.093	c–Pinane（顺蒎烷） 2,6,6–Trimethylbicyclo（3.1.1）heptane	95/138	984.28	*960,#
11	88.003	trans–1–Methyl–4–isopropylcyclohexane	97/140	990.53	*960
12	89.383	Decane（正葵烷）	57/142	1000.00	*962
13	90.787	1–Isopropyl–4–methylbenzene （1–异丙基 –4–甲基苯）	119/134	1012.87	*920, 标样
14	91.83	Eucalyptol（桉树脑） 2–Oxabicyclo[2.2.2]octane, 1,3,3–trimethyl–	81/154	1022.44	*829
15	100.29	Undecane（正十一烷）	57/156	1100.00	*951, 标样

* Nist0.5谱库检索定性，后数字为Match值；# 为参考文献（龙康候，1983）定性；BP为质谱图基峰（m/z）；MW为分子离子峰（m/z）。

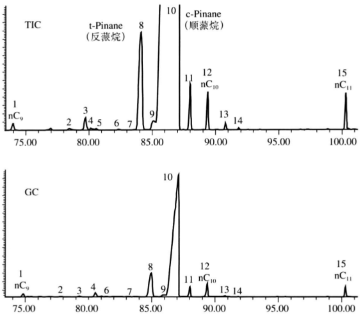


图 3-4　加氢松节油的 TIC 和 GC 图

图中各峰号的定性见表 3-2

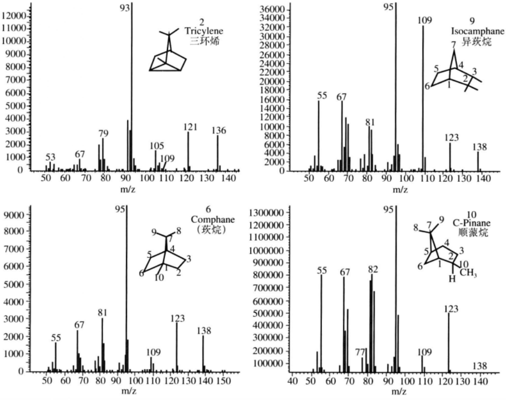


图 3-5　四个单萜烷的结构和质谱图

由图 3–5 可见，仅 2 号峰的分子离子峰为 m/z136，其他三个化合物均为 m/z138，比饱和的无环单萜烷（2,6– 二甲基辛烷）的分子离子峰 m/z142 分别少 6 和 4，这说明 2 号峰具 3 个环，其他均具 2 个环，它们因重排氢原子失去异丙基而得到的 m/z93 或 m/z95（即 M–43）很强成为基峰，它们均存在较强的 M–15 碎片，此外，异莰烷尚存在很强的 M–29 特征碎片。

从加氢松节油中测定部分单萜烷类化合物的保留位置和质谱图，为进一步研究原油或抽提物轻馏分中单萜烷类化合物的地球化学意义打下了一些基础。

第三节　原油中 C_9—C_{10} 段单萜烷类化合物的分离和定性

C_5—C_{13} 段轻馏分烃的分离采用气相色谱“反吹、微流控”技术，定性研究虽已取得一定的进展，但轻馏分烃的分离定性工作决非能一蹴而就。有单萜烷类化合物检出的 nC_9—nC_{10} 段，能分离的色谱峰约有 45 个左右，其中有不少共逸出峰存在，有进一步提高的余地，采用 100mPONA 柱，并改进色谱条件。有单萜烷类化合物检出的 nC_9—nC_{10} 段，能分离的色谱峰达到约 55 个左右，图 3–6 是平湖四井 2778.5 ～ 2786.7m（花港组）原油用 AB–PONA 柱（100m）分析的部分 TIC 图，目前从中可检出的单萜烷类化合物有三个：2,6– 二甲基辛烷、反，1– 甲基，4– 异丙基环己烷、顺，1– 甲基，4– 异丙基环己烷和一个芳构化的 1– 甲基，4– 异丙基苯，在我们分析的原油轻馏分烃中均可检出丰度不等的这四个单萜类化合物，为更精细测定单萜烷类化合物和测定其稳定碳同位素值，研究其地球化学意义打下了初步的基础。

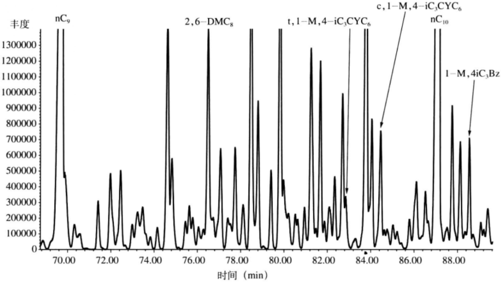


图 3–6　平湖四井 2778.5 ～ 2786.7m（花港组）
原油用 AB–PONA 柱（100m）分析的部分 TIC 图

第四节　部分香精油中生源为高等植物的倍半萜类化合物

一、杂樟油、香柏油、松节油和牡丹油中含有的部分倍半萜类化合物

由这些香精油的来源可推测从中检出倍半萜类化合物的生源是高等植物，图 3–7 是四种精油的质量色谱图，其中一部分峰依据质谱图用 Nist 0.5 质谱图库检索作了推测定性列于表 3–3，图 3–8 为它们的结构示意图，表 3–3 中保留时间与质量色谱图中保留时间相互对应，定性依据栏中的 Match 和 R Match 值都在 900 以上，仅卡达 –3,9– 二烯的值略低于 900 为 896 和 899，这说明化合物质谱图与 Nist 0.5 质谱图库中的谱图有较好的相似性，所作推测定性有一定的参考价值。

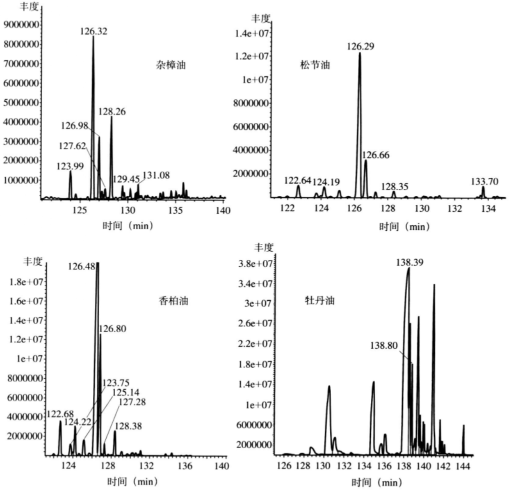


图 3–7　四种精油中倍半萜类的质量色谱图

表 3–3　四种精油中部分倍半萜类化合物的推测定性表

油样名称	GC/MS 保留时间（min）	对应结构示意图编号	化合物名称	分子式	分子离子峰 m/z	基峰 m/z	定性依据
杂樟油	123.99	1	Copaene 咕吧烯	$C_{15}H_{24}$	204	119	928,932
	126.32	2	Santalene 檀香烯	$C_{15}H_{24}$	204	94	951,953
	126.98	3	α –Bergamotene 香柠檬烯	$C_{15}H_{24}$	204	93	941,963
	127.62	4	Epi– β –santalene or β –santalene Epi– β or– β – 檀香烯 *	$C_{15}H_{24}$	204	94	922,937
	128.29	4	Epi– β –santalene or β –santalene Epi– β or– β – 檀香烯 *	$C_{15}H_{24}$	204	94	934,941
	129.45	5	Farnesene 法呢烯（金合欢烯）*	$C_{15}H_{24}$	204	69	907,911
	131.08	6	Cadina–3,9–diene 卡达 –3,9– 二烯	$C_{15}H_{24}$	204	161	896,899
香柏油	122.68	7	à–Longipinene α – 长叶蒎烯	$C_{15}H_{24}$	204	119	942,942
	123.75	8	Cyclosativene	$C_{15}H_{24}$	204	161	943,945
	124.22	9	Longicyclene 长叶环烯	$C_{15}H_{24}$	204	94	933,933
	125.14	10	Sativene	$C_{15}H_{24}$	204	108	911,912
	126.48	11	longifolene 长叶松萜烯	$C_{15}H_{24}$	204	161	954,954
	126.80	12	β –Caryophyllene β – 石竹烯	$C_{15}H_{24}$	204	93	972,972
	127.28	5	Farnesene 法呢烯（金合欢烯）*	$C_{15}H_{24}$	204	69	938,940
	128.38	13	α –Caryophyllene α – 石竹烯	$C_{15}H_{24}$	204	93	954,961
松节油	122.64	7	à–Longipinene α – 长叶蒎烯	$C_{15}H_{24}$	204	119	929,929
	124.19	9	Longicyclene 长叶环烯	$C_{15}H_{24}$	204	94	927,927
	126.29	11	D–longifolene 长叶松萜烯	$C_{15}H_{24}$	204	161	956,956
	126.66	12	β –Caryophyllene β – 石竹烯	$C_{15}H_{24}$	204	93	965,965
	128.35	13	à–Caryophyllene α – 石竹烯	$C_{15}H_{24}$	204	93	936,943
牡丹油	138.39	14	α –Hexyl–cinnamaldehyde α – 己基 – 肉桂醛 *	$C_{15}H_{20}O$	216	129	927,929
	138.80	14	α –Hexyl–cinnamaldehyde α – 己基 – 肉桂醛 *	$C_{15}H_{20}O$	216	129	935,936

注：定性依据为 NIST 0.5 质谱图库检索的 Match 和 R Match 值，* 互为立体异构体。

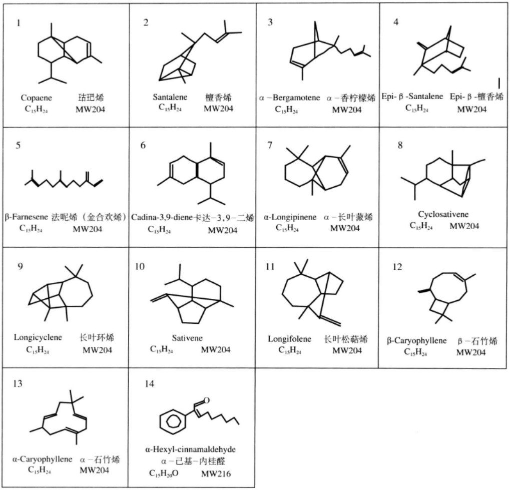


图 3-8　四种精油中部分倍半萜类化合物的结构示意图

图中 1、2…与表 3-3 中“对应结构示意图编号”一栏相互对应

图 3-9 是表 3-3 中部分倍半萜类质谱图，它的断裂规律比较复杂，可参见丛浦珠，(2003) 的专著。

二、加氢松节油中倍半萜烷类化合物

加氢松节油和松节油一样其质量色谱图分布也呈双峰型，保留时间大于 120min 的后峰型部分以倍半萜烷为主，部分峰的推测定性列于表 3-4，图 3-10 与表 3-4 的保留时间相互对应，检出的倍半萜烷中有法呢烷，说明高等植物也是它的生源之一。

图 3-11、图 3-12 分别是它们的结构示意图和质谱图。

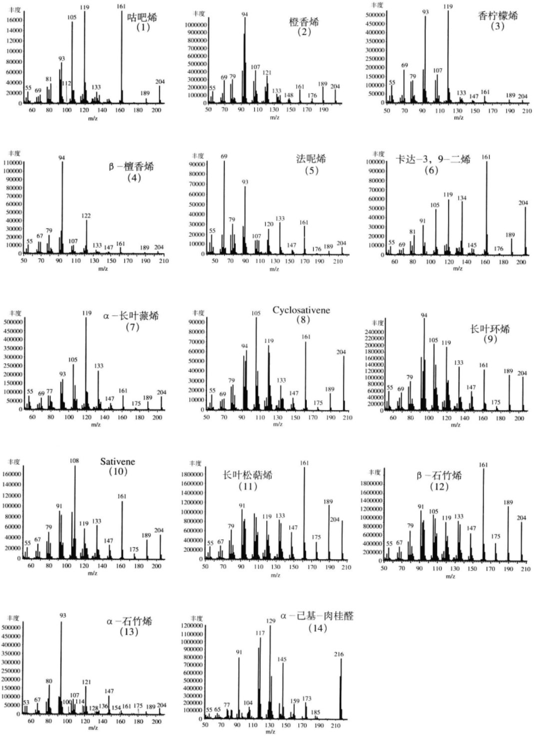


图 3-9　部分表 3-3 中倍半萜类质谱图

表 3–4　加氢松节油中部分倍半萜烷类化合物的推测定性表

油样名称	GC/MS 保留时间（min）	对应结构示意图编号	名称	分子式	BP/MW	保留指数	定性依据
加氢松节油	109.52		正十二烷	$C_{12}H_{26}$	57/170	1200.00	标样
	123.564	15	2,6,4– 三甲基 – 正十二烷（法呢烷）	$C_{15}H_{32}$	57/212	1376.53#	845
	123.97	8	Cyclosativene	$C_{15}H_{24}$	161/204	1384.32#	892
	124.42	9	Longicyclene 长叶环烯	$C_{15}H_{24}$	94/204	1392.96#	910
	124.787		正十四烷	$C_{14}H_{30}$	57/198	1400.00	标样
	126.262	16	Longipinane 长叶蒎烷 *	$C_{15}H_{26}$	109/206	1428.31	864
	126.606		Longipinane 长叶蒎烷 *	$C_{15}H_{26}$	109/206	1434.91	906
	127.105		倍半萜烷	$C_{15}H_{26}$	163/206	1444.49	
	128.48		Longipinane 长叶蒎烷 *	$C_{15}H_{26}$	95/206	1470.88	835
	128.818		Longipinane 长叶蒎烷 *	$C_{15}H_{26}$	95/206	1477.37	828
	130.0		正十五烷	$C_{15}H_{32}$	57/212	1500.00	标样

注：* 代表互为立体异构体或同分异构体；对应结构示意图编号栏中数字与图 3–11、图 3–12 中所示相同；保留指数中 # 代表该值是用外推法计算所得；定性依据中数值为用 Nist 0.5 质谱库检索得的 Match 值。

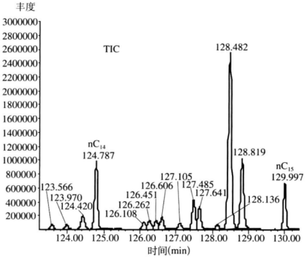


图 3–10　加氢松节油倍半萜烷类化合物的 TIC 图

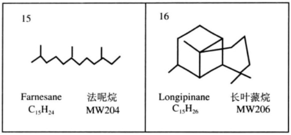


图 3-11　加氢松节油中部分倍半萜烷类化合物结构示意图

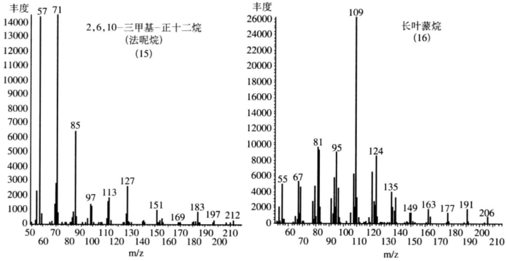


图 3-12　加氢松节油中部分倍半萜烷质谱图

第四章　烃源岩分散有机质中轻馏分烃的分离分析方法

在油气勘探地球化学研究中，烃源岩的研究是极为重要的一环，为评价沉积盆地的含油、气前景，确定有效烃源岩层位、范围、计算地质储量、油源研究等工作提供依据。岩石中轻质烃的分析和研究多年来一直是石油地质和油气地球化学研究工作者十分关注的课题之一，针对轻烃的分析方法和应用做了大量有益的研究和探索。法国研究院 B.P.Tissot 和 J.Espitalie 1978 年发明了生油岩热解定量评价仪 Rock—Eval，该仪器具有世界范围的影响，目前已开发至Ⅵ型。中国石油勘探开发研究院实验研究中心邬立言等于 1997 年开发了“油气评价工作站”，打破了法国 Rock—Eval 仪的垄断，在此基础上国内研制生产了岩石热解油气组分综合评价仪，被广泛应用在我国的地球化学录井技术中（杨仁政，2001；邢立，2006）。美国加里福尼亚州理工学院环境与能源研究中心在 Rock—Eval 仪的基础上研制开发了多冷阱热解气相色谱仪（MCTP—GC）用于烃源岩生烃动力学研究（高喜龙，2003）。此外，在岩石轻烃的测试方法方面尚有：气体洗提法（武杰，1985）、热蒸发法（钱志浩，1982）、酸解法（蒋启贵，1996）、罐装岩屑分析法（林壬子，1990）；王海清等（1991）自制了玻璃的岩石轻烃抽提器，将样品粉碎至 28 ～ 70 目装入，经加热解吸、氦气吹扫、冷阱捕集后，再换上热阱使捕集到的轻烃瞬间汽化，并被载气带入气相色谱仪中分析；中国石油勘探开发研究院廊坊分院将澳大利亚 SGE 公司生产的热解装置与 HP5890A 气相色谱仪连接，进行在线岩石轻烃分析（徐兴友，2007）；大庆油田研究院则将岩样密闭粉碎，用排水取气法收集岩样中的吸附烃，再进行色谱分析，这些方法用于研究烃源岩的吸附烃，碳数一般小于 C_9。

第一节　WX–2001 型密闭快速切削—溶剂抽提—挥发—浓缩后进行色谱分析

1987 年中国石化无锡中心实验室钱志浩等在第三届全国有机地球化学会议上介绍了岩石密封快速切削抽提 C_6—C_{32} 分析方法，岩样用“WX–2001 型岩屑密闭切削抽提仪”粉碎，用精制的氟利昂抽提烃源岩，挥发、浓缩后，再进行色谱分析的成套装置，方法获国家专利（钱志浩等，1994），图 4–1 为用该装置分析南阳安棚 3354.95m 泥岩的轻烃分析色谱图，色谱峰的碳数为 C_5—C_{33}。

2007 年第十一届全国有机地球化学学术会议蒋启贵等报导[1]，方法已改用纯化后的低沸点溶剂抽提，并用 1– 己烯和 1– 壬烯作为内标物质，分别对岩石 C_6—C_7 和 C_7—C_{15} 的组分做定量计算。

---

[1] 蒋启贵、张美珍、张彩明、张渠，岩石轻烃定量分析方法研究，第十一届全国有机地球化学学术会议论文摘要汇编：507 ～ 508。

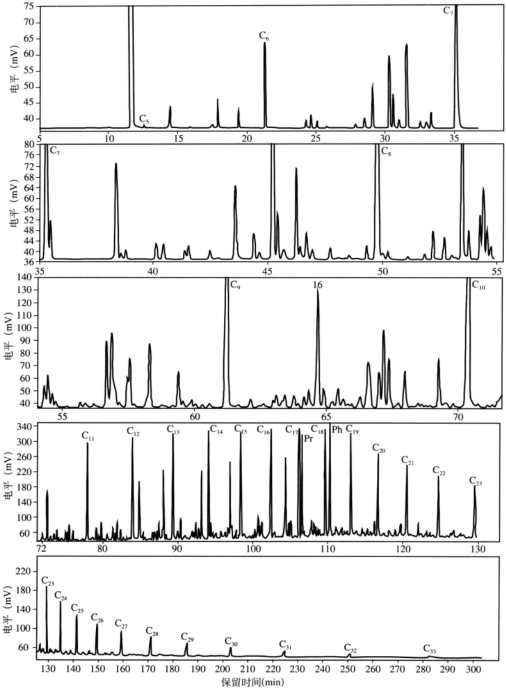


图 4—1　南阳安棚 3354.95m 泥岩轻烃分析色谱图（据钱志浩等，1994）

第二节　冷冻粉碎—加热解析—氦气吹扫—冷阱捕集的色谱在线分析装置

一、分析装置和效果

样品放入液氮杯冷冻后，取出碎至合适大小，称重约 3 ~ 6g 装入样品杯用冷冻粉碎装置粉碎（图 4–2 上），再将装有液氮的样品杯放在加热脱附—氦气吹扫装置内（图 4–2 下）密封后，加热解析、氦气吹扫、冷阱捕集色谱分析。可分析直径 2cm 左右的岩石样品，减少了在粉碎样品过程中轻馏分段的损失。

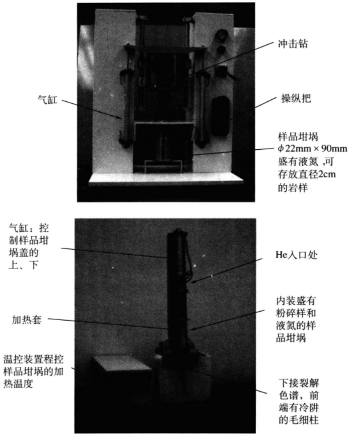


图 4–2　冷冻粉碎装置（上）和密闭加热脱附—氦气吹扫装置（下）

色谱分析在岛津 GC–17A 色谱仪上完成，色谱仪装有自制的冷冻粉碎—密闭加热脱附—氦气吹扫—冷阱捕集的在线分析装置（专利申请号 2007101194606）。色谱分析用 PONA 色谱柱 50m × 0.2mm，膜厚 0.5μm，升温程序为 35℃恒温 10min，以 0.5℃ /min 升至 60℃，改为 2℃ /min 升至 200℃，再以 8℃ /min 升至 300℃恒温 20min。氢焰检测器（FID）温度 310℃。在线进样装置热脱附最高温度为 200℃，液氮冷阱收集 20min。

试验样品：选择一个原油样品、一个烃源岩样品。原油样品为东海陆坡盆地平湖 4 井花港组轻质原油，产层井深 2778.5 ～ 2786.7m，烃源岩样品为松辽盆地五 102 井 765.18m 青一段的岩心。图 4–3 是松辽盆地五 102 井青一段烃源岩岩心样品的分析结果，从 C_5 至 C_{13}，大约可得 203 个色谱峰，在 C_6—C_8 馏分段中较难分离的谱峰分离对 2– 甲基己烷与 2,3– 二甲基戊烷可得到低于半峰宽的分离，同时尚可见到 3– 乙基戊烷呈肩峰出现，说明色谱分离度较好，可以满足地球化学应用研究的需要。

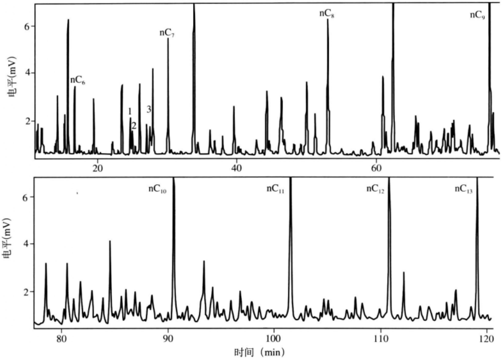


图 4–3　松辽盆地五 102 井 765.18m 青一段烃源岩岩心样品轻馏分分析色谱图

1—2– 甲基己烷；2—2,3– 二甲基戊烷，3—3– 乙基戊烷

二、实验方法的重复性

上述两个样品的重复性实验结果分别列于表 4–1 至表 4–3 中。

表 4–1　平湖 4 井轻质原油连续五次分析的重复性实验结果

次数	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_6/C_7	C_7/C_8	C_8/C_9	C_9/C_{10}	C_{10}/C_{11}	C_{11}/C_{12}	C_{12}/C_{13}
	(%)														
1	2.71	6.11	10.64	13.76	15.82	16.97	16.32	17.68	0.44	0.57	0.77	0.87	0.93	1.04	0.92
2	2.57	6.08	12.56	14.06	16.52	19.93	15.56	12.73	0.42	0.48	0.89	0.85	0.83	1.28	1.22
3	2.71	6.51	13.67	15.16	17.99	15.48	15.88	12.61	0.42	0.48	0.90	0.84	1.16	0.97	1.26
4	2.31	2.19	10.64	15.09	17.48	20.46	16.93	14.9	1.05	0.21	0.71	0.86	0.85	1.21	1.14
5	2.3	5.36	11.27	12.78	14.82	18.54	16.08	18.85	0.43	0.48	0.88	0.86	0.80	1.15	0.85

续表

次数	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_6/C_7	C_7/C_8	C_8/C_9	C_9/C_{10}	C_{10}/C_{11}	C_{11}/C_{12}	C_{12}/C_{13}
	(%)														
平均值	2.52	5.25	11.76	14.17	16.53	18.28	16.15	15.35	0.55	0.44	0.83	0.86	0.92	1.13	1.08
标准偏差	0.20	1.76	1.33	0.99	1.27	2.07	0.52	2.84	0.28	0.14	0.09	0.01	0.15	0.12	0.18
标准偏差/平均值	0.08	0.34	0.11	0.07	0.08	0.11	0.03	0.18	0.51	0.31	0.11	0.01	0.16	0.11	0.17

表 4–2 松辽盆地五 102 井青一段 765.18m 岩心样品连续三次分析结果的重复性

次数	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_6/C_7	C_7/C_8	C_8/C_9	C_9/C_{10}	C_{10}/C_{11}	C_{11}/C_{12}	C_{12}/C_{13}
	(%)														
1	5.72	12.04	17.88	18.12	14.14	12.07	9.09	10.95	0.48	0.67	0.99	1.28	1.17	1.33	0.83
2	3.16	8.68	14.89	17.55	17.39	16.46	11.33	10.54	0.36	0.58	0.85	1.01	1.06	1.45	1.07
3	2.58	7.61	14.91	18.14	18.28	15.77	12.11	10.6	0.34	0.51	0.82	0.99	1.16	1.30	1.14
平均值	3.82	9.44	15.89	17.94	16.60	14.77	10.48	10.70	0.39	0.59	0.89	1.09	1.13	1.36	1.02
标准偏差	1.67	2.31	1.72	0.34	2.18	2.36	1.57	0.22	0.07	0.08	0.09	0.16	0.06	0.08	0.16
标准偏差/平均值	0.44	0.24	0.11	0.02	0.13	0.16	0.14	0.02	0.18	0.14	0.10	0.15	0.06	0.06	0.16

表 4–3 平湖 4 井原油和五 102 井青一段岩心样品分析结果的部分常用轻烃参数表

井号	H	I	K_1	K_2	nC_7/MCYC6	TOL/nC_7	MCC6/DMCC5	A/P	N/I	甲基环己烷指数	环己烷指数
PH4	13.96	1.02	1.17	0.20	0.27	1.32	3.86	1.32	5.06	61.29	44.36
PH4	13.84	0.89	1.16	0.19	0.27	2.42	3.42	2.42	5.06	51.29	42.66
PH4	13.89	0.89	1.15	0.20	0.27	2.46	3.49	2.46	5.03	51.11	43.21
PH4	13.93	0.89	1.16	0.19	0.27	2.49	3.50	2.49	5.11	50.87	43.32
PH4	13.92	0.89	1.15	0.19	0.27	2.48	3.47	2.48	5.11	50.90	42.95
平均值	13.91	0.92	1.16	0.19	0.27	2.23	3.55	2.23	5.07	53.09	43.30
标准偏差	0.05	0.06	0.01	0.01	0.00	0.51	0.18	0.51	0.03	4.58	0.64
标准偏差/平均值	0.00	0.06	0.01	0.03	0.01	0.23	0.05	0.23	0.01	0.09	0.01
井号	H	I	K_1	K_2	nC_7/MCYC6	TOL/nC_7	MCC6/DMCC5	A/P	N/I	甲基环己烷指数	环己烷指数
五 102	18.01	0.68	0.75	0.28	0.60	0.60	1.13	0.02	2.72	60.37	38.22
五 102	16.90	0.72	0.71	0.30	0.55	0.55	1.19	0.04	2.58	62.45	42.33
五 102	17.07	0.71	0.71	0.33	0.54	0.54	1.35	0.03	2.17	62.97	42.69
平均值	17.32	0.70	0.70	0.30	0.56	0.56	1.22	0.03	2.59	61.93	41.08
标准偏差	0.60	0.02	0.60	0.02	0.03	0.03	0.11	0.01	0.12	1.38	2.48
标准偏差/平均值	0.03	0.03	0.03	0.08	0.06	0.28	0.09	0.28	0.05	0.02	0.06

由表 4–1 可见，同一轻质油五次分析 C_6—C_{13} 正构烷烃相对百分含量的标准偏差分别为 0.20 ～ 2.84；相邻正构烷烃峰面积比值的标准偏差分别仅为 0.01 ～ 0.28。由表 4–2 可见，同一烃源岩岩心样品三次重复分析结果的 C_6—C_{13} 各正构烷烃占 C_6—C_{13} 正构烷烃总量的相对百分含量的标准偏差分别为 0.22 ～ 2.36，相邻正构烷烃峰面积比值的标准偏差分别仅为 0.06 ～ 0.16。说明分析实验的重复性相当好，不但对原油样品有很好的重复性，而且对较难重复的岩石样品也表现了良好的重复性，进而也说明不仅这个方法可行，而且这套冷冻粉碎—密闭加热脱附—氦气吹扫—冷阱捕集的在线分析装置运行平稳，可靠性、平行性均较好，从而保证了实验结果的重复性。

为了考察该分析技术在应用时所表现的分析结果的重复性，尚计算了这两个样品常用的轻烃地球化学参数值，分别列于表 4–3。正庚烷值（H）和异庚烷值（I）是 K. F. M. Thompson（1979，1983）提出的用于研究原油成熟度和母源类型的参数，甲苯 / 正庚烷（TOL/nC_7）也是他提出的研究成藏过程石油“蒸发分馏效应”的参数（1987，1988），F. D. Mango 提出了“稳态催化反应”的轻烃成因假说和 K_1、K_2 等一系列参数（1990），甲基环己烷和环己烷指数等参数是胡惕麟、张义纲等提出（1990），最近王培荣等报道（2007）C_7 环烷（N）与 C_7 异构链烷烃（I）的比值可能与烃源岩的沉积水体盐度有关。从表 4–3 看，平湖 4 井原油五次分析结果，这些常用轻烃参数的标准偏差为 0.00 ～ 4.58；大庆五 102 井青一段烃源岩心三次分析结果，这些参数的标准偏差由 0.01 至 2.48。在十个参数值中有九个参数的平均标准偏差值小于 0.1，仅参数 TOL/nC_7 和 A/P 达 0.28，这可能与 TOL 的极性较大有关。五 102 井烃源岩岩心样品比平湖 4 井原油分析结果的重复性要差一些，可能与原油有很好的均质性而烃源岩有非均质性有一定的关系。综合以上因素看，本方法具较好的重复性，基本上能满足地球化学研究的需要。

本方法采用液氮冷冻粉碎、密封加热解析、在线色谱分析装置，进样样品直径可达 2cm，大大减少了液态轻馏分段的损失，分析结果能较好的保留烃源岩分散有机质中轻馏分的原始面貌，既有效且环保，方法具有较好的重复性。有可能为石油勘探地球化学的油源、残留烃量等研究提供了一个新的研究工具。

第三节　密闭球磨粉碎—加热解析—氦气吹扫—冷阱捕集的色谱在线分析装置

一、分析装置和效果

密闭球磨粉碎、加热解析、氦气吹扫、冷阱捕集的色谱在线分析装置如图 4–4 和图 4–5 所示。

大块样品放入液氮杯内冷却，取出敲一块称重后放入洗净的密封罐，然后将密封罐抽真空至 1Pa，加热密封罐的锅和传输线按温度控制器的设置加热至 300℃，传输线的两端均为色谱用的进样针，分别插入密封罐和色谱汽化室的耐高温硅胶垫，用质量流量控制器设定罐加热后气态烃等通过传输线进入色谱的流量，并调节稳压阀控制氦气进入样品罐的流量和压力，样品罐中加热气化的气态烃被氦气流携带进入色谱仪，分流后部分进入色谱炉箱内的液氮冷阱，使样品被捕集在色谱柱前端冷凝处，待罐中气态烃已被充分地携带进入色谱炉箱内的冷阱后，撤掉色谱炉中液氮杯，关闭炉门，启动色谱按设定的升温程序分析

样品。图 4–6 为准噶尔盆地阜 10 井烃源岩分析结果的 TIC 图。

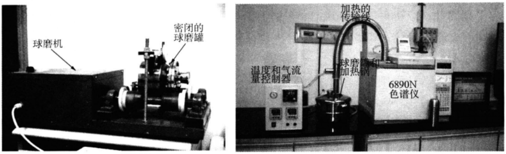


图 4–4　球磨粉碎机和密闭球磨罐（左）、加热解析、氦气吹扫、冷阱捕集的色谱在线分析装置（右）

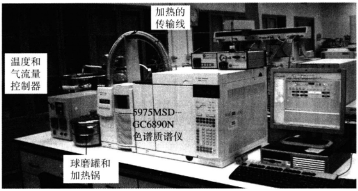


图 4–5　加热解析、氦气吹扫、冷阱捕集的色谱 – 质谱在线分析装置

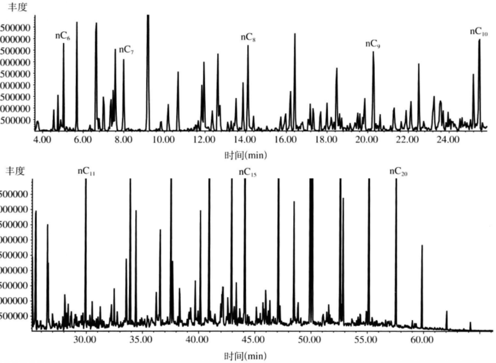


图 4–6　阜 10 井（3410.5 ~ 3411.0m）烃源岩分析结果的 TIC 图

二、实验方法的重复性

平湖四井（2778.5 ~ 2786.7m）轻质油和准噶尔盆地阜 10 井（3410.5 ~ 3411.0m）烃源岩样的重复性实验结果分别列于表 4–4 至表 4–7 和图 4–7、图 4–8。

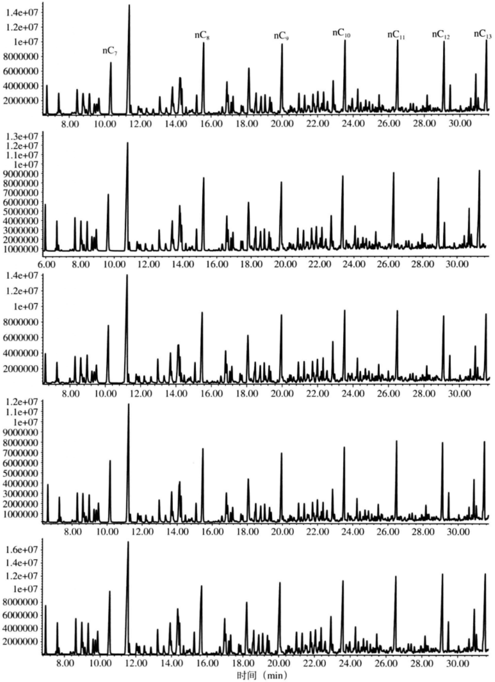


图 4–7　平湖四井轻质油五次平行性实验的色谱图

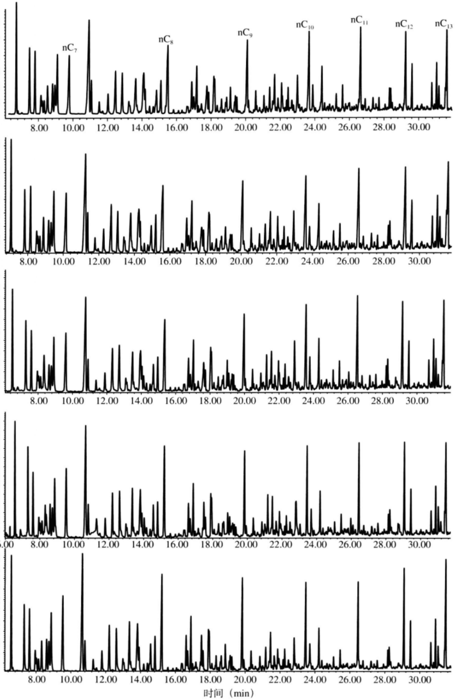


图 4-8　阜 10 井烃源岩重复性五次实验结果的色谱图

表 4–4　平湖 4 井轻质原油连续五次分析的重复性实验结果

样品（次数）	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_6/C_7	C_7/C_8	C_8/C_9	C_9/C_{10}	C_{10}/C_{11}	C_{11}/C_{12}	C_{12}/C_{13}
	(%)														
平湖 4（1）	4.19	10.67	14.37	14.20	13.87	14.16	13.76	14.78	0.39	0.74	1.01	1.02	0.98	1.03	0.93
平湖 4（2）	4.71	13.28	14.44	15.97	15.90	16.43	15.76	16.73	0.35	0.92	0.90	1.00	0.97	1.04	0.94
平湖 4（3）	3.86	12.01	15.63	15.12	14.36	14.08	12.54	12.41	0.32	0.77	1.03	1.05	1.02	1.12	1.01
平湖 4（4）	4.17	10.88	14.78	14.91	14.54	14.20	12.99	13.53	0.38	0.74	0.99	1.03	1.02	1.09	0.96
平湖 4（5）	3.54	11.18	15.05	15.55	14.57	14.25	12.81	13.06	0.32	0.74	0.97	1.07	1.02	1.11	0.98
平均值	4.09	11.60	14.85	15.15	14.65	14.62	13.57	14.10	0.35	0.78	0.98	1.03	1.00	1.08	0.96
标准偏差	0.44	1.07	0.51	0.67	0.75	1.01	1.30	1.71	0.03	0.08	0.05	0.02	0.03	0.04	0.03
标准偏差/平均值	0.11	0.09	0.03	0.04	0.05	0.07	0.10	0.12	0.10	0.10	0.05	0.02	0.03	0.04	0.03

由表 4–4 可见，同一轻质油五次分析 C_6—C_{13} 各正构烷烃峰面积相对于 C_6—C_{13} 总面积和的百分含量标准偏差分别为 0.44 ～ 1.71；相邻正构烷烃峰面积比值的标准偏差分别仅为 0.02 ～ 0.08。由表 4–5 可见，同一烃源岩岩心样品五次重复分析结果的 C_6—C_{13} 各正构烷烃占 C_6—C_{13} 正构烷烃总面积的相对百分含量的标准偏差分别为 0.43 ～ 1.21，相邻正构烷烃峰面积比值的标准偏差分别仅为 0.03 ～ 0.14。说明分析实验的重复性相当好，不但对原油样品有很好的重复性，而且对较难重复的岩石样品也表现了良好的重复性。而且这套密闭球磨粉碎、加热解析、氦气吹扫、冷阱捕集的色谱在线分析装置运行平稳，可靠性平行性均较好，从而保证了实验结果的重复性。

表 4–5　皋 10 井（3410.5 ～ 3411.0m）烃源岩样五次分析的重复性实验结果

样品（次数）	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_6/C_7	C_7/C_8	C_8/C_9	C_9/C_{10}	C_{10}/C_{11}	C_{11}/C_{12}	C_{12}/C_{13}
	(%)														
皋 10（1）	9.88	11.33	14.81	11.90	14.01	14.00	14.78	14.62	0.87	0.77	1.24	0.85	1.00	0.95	1.01
皋 10（2）	11.82	11.96	14.16	12.49	12.11	11.57	11.83	14.05	0.99	0.84	1.13	1.03	1.05	0.98	0.84
皋 10（3）	9.71	10.71	13.00	13.65	12.95	13.05	12.44	14.50	0.91	0.82	0.95	1.05	0.99	1.05	0.86
皋 10（4）	11.46	11.84	14.22	12.15	11.51	12.08	11.89	14.85	0.97	0.83	1.17	1.06	0.95	1.02	0.80
皋 10（5）	9.66	10.10	13.12	14.01	13.28	13.61	12.43	13.80	0.96	0.77	0.94	1.05	0.98	1.09	0.90
平均值	10.50	11.19	13.86	12.84	12.77	12.86	12.68	14.36	0.94	0.81	1.09	1.01	0.99	1.02	0.88
标准偏差	1.05	0.78	0.78	0.94	0.98	1.02	1.21	0.43	0.05	0.04	0.14	0.09	0.03	0.06	0.08
标准偏差/平均值	0.10	0.07	0.06	0.07	0.08	0.08	0.10	0.03	0.05	0.05	0.13	0.09	0.04	0.06	0.09

为了考察该分析技术在应用时所表现的分析结果的重复性，尚计算了这两个样品的常用的轻烃地球化学参数值，分别列于表 4–6 和表 4–7。从表 4–6 看，平湖四井原油五次分析结果，这些常用轻烃参数的标准偏差为 0.01 ～ 1.63，标准偏差 / 平均值为 0.01 ～ 0.12。

表 4–6　平湖四井轻质原油连续五次分析的部分常用轻烃参数重复性实验结果

样品（次数）	H	I	K_1	K_2	nC_7/MCYC6	TOL/nC_7	MCC6/DMCC5	A/P	N/I	甲基环己烷指数	环己烷指数
PH4	18.17	1.30	1.36	0.16	0.41	0.31	2.88	0.31	3.11	56.84	35.59
PH4	18.21	1.32	1.33	0.14	0.41	0.33	2.84	0.33	3.13	56.57	36.18
PH4	18.03	1.43	1.12	0.17	0.43	0.35	2.79	0.35	2.76	56.03	39.23
PH4	18.37	1.29	1.35	0.15	0.41	0.31	2.88	0.31	3.16	56.80	35.10
PH4	18.18	1.30	1.44	0.12	0.41	0.30	2.63	0.30	3.38	55.88	37.18
平均值	18.19	1.33	1.32	0.15	0.42	0.32	2.80	0.32	3.11	56.42	36.66
标准偏差	0.12	0.06	0.12	0.02	0.01	0.02	0.10	0.02	0.22	0.45	1.63
标准偏差 / 平均值	0.01	0.04	0.09	0.12	0.02	0.06	0.04	0.06	0.07	0.01	0.04

表 4–7 是阜 10 井烃源岩岩心 5 次分析结果，这些参数的标准偏差由 0.05 至 4.0，标准偏差 / 平均值为 0.05 ～ 0.45。阜 10 井烃源岩岩心样品比平湖四井原油分析结果的重复性要差一些，可能与烃源岩的非均质性有一定的关系。

表 4–7　阜 10 井（3410.5 ～ 3411.0m）烃源岩样五次分析的部分常用轻烃参数的重复性实验结果

样品（次数）	H	I	K_1	K_2	nC_7/MCYC6	TOL/nC_7	MCC6/DMCC5	A/P	N/I	甲基环己烷指数	环己烷指数
阜 10	14.65	0.38	0.44	0.11	0.48	0.57	1.19	0.57	5.29	43.09	27.80
阜 10	13.03	0.65	0.45	0.20	0.57	0.67	0.66	0.67	2.89	32.38	25.84
阜 10	12.88	0.80	0.84	0.19	0.56	0.70	0.90	0.70	2.18	37.40	27.28
阜 10	15.18	0.48	1.17	0.13	0.57	0.54	0.96	0.54	3.81	38.27	24.22
阜 10	13.62	0.49	1.17	0.11	0.49	0.59	1.02	0.59	4.02	40.57	26.23
平均值	13.87	0.56	0.81	0.15	0.53	0.61	0.95	0.61	3.64	38.34	26.27
标准偏差	1.01	0.16	0.36	0.05	0.05	0.07	0.19	0.07	1.18	4.00	1.39
标准偏差 / 平均值	0.07	0.29	0.45	0.31	0.09	0.11	0.20	0.11	0.32	0.10	0.05

综合以上因素，总体看本方法具较好的重复性，基本上能满足地球化学研究的需要。

第五章　原油轻馏分单体烃的稳定碳同位素测定

轻烃色谱具基线分离和柱温低很少柱流失的特点，因此便于实现 C_1—C_7 烃类的单体烃稳定碳同位素高精度检测（一般为 ±0.5‰，但可精确至 ±0.1‰）(Peters 等 ,2005)。是油—油和油源对比等研究中的重要工具。

第一节　原油轻馏分单体烃的稳定碳同位素测定方法简介

目前国内石油系统用于测定原油或烃源岩抽提物等的稳定同位素质谱仪主要有两类，一为美国热电公司产品 MAT 252、MAT253 和 DELTA V Advantage 型，另一为小型英国 GV 公司产品 IsoPrime 仪，其中 MAT253 型可用来测定 D/H、$^{13}C/^{12}C$、$^{15}N/^{14}N$、$^{18}O/^{16}O$、$^{34}S/^{32}S$、$^{28}Si/^{29}Si$ 以及 Ar、Kr 和 Xe 的同位素比值。

Bejroy M. 等（1990）报道用作 GC—IRMS 分析的仪器是 VG Isochrom II 型，联接 Dani 8510 气相色谱，标样、原油和饱和烃都采用 OV−1 色谱柱（25mm × 0.22 mm I.D.）。载气为 He（80kPa），分析油样时，色谱炉温程序为：始温 −10℃以 4℃ /min 升至 300℃后恒温 20min。分析饱和烃样时，炉温程序为：始温 60℃以 4℃ /min 升至 300 ℃后恒温 20min。分析气体时，用 Poraplot Q 毛细柱 10 m × 0.32 mm I.D.，载气为 He（3bar），色谱炉温程序为：始温 35℃以 4℃ /min 升至 150 ℃，由于气样内甲烷的浓度甚高，用分流模式（30:1），进样 1μL 测定甲烷，而用不分流模式进样 4μL，以测定气样中其他的组分。

仪器重复性测试用溶于正已烷的 nC_{12}—nC_{32} 标样（含姥鲛烷、植烷）来完成，进样 1μL 混合标样，分流比为 50:1，五次平行分析结果，各个化合物的标准偏差为 0.08 ～ 0.17。用常规的双路进样方式，五次测定单个化合物结果标准偏差为 0.05 ～ 0.30。对比两种测试方法，大多数化合物 $\delta^{13}C$ 值偏差小于 0.3‰（PDB）。

两个原油样均源自北海 Kimmeridge 黏土岩，其中之一采自 Exofisk 储层，其分析结果见图 5−1。

张文正等（1997）报道用 Finnigan Mat 公司 20 世纪 80 年代后期推出的 GC—delta S 气体同位素质谱仪，仪器重复性测试用 nC_{11}—nC_{19} 混合标样来完成，十次平行分析结果，各个化合物的标准偏差为 0.112 ～ 0.174。用常规的双路进样方式，测定单个化合物十次，对比两种测试方法，化合物 $\delta^{13}C$ 值偏差小于 0.3‰（PDB）。

原油轻烃单体分子系列碳同位素分析采用 50m（后改用 70m）的 OV−1 石英毛细色谱柱，内径 0.25mm，柱前压 13psi 约合 89.6kPa，柱前分流 40 ～ 60mL/min，色谱汽化室温度 250℃（凝析油）或 300℃（原油），色谱炉温程序为：始温 25℃，恒温 20min 后，以 1℃ /min 升至 nC_8 逸出改为 4℃ /min，终温为 250℃或 300℃。氧化炉温 800℃。

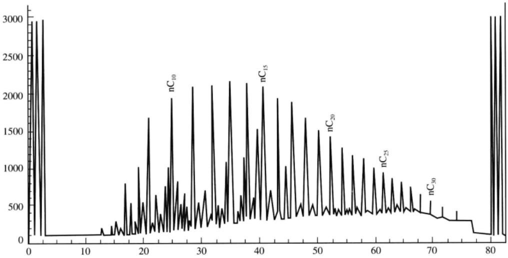


图 5-1　Exofisk 油样 m/z44 的稳定碳同位素色谱图（引自 Bejroy，1990）

鄂尔多斯盆地神 1 井（P_1s）凝析油轻烃单体烃稳定碳同位素分析的 m/z44 离子流色谱图与色谱分析的色谱图对比结果见图 5-2，化合物的定性、$\delta^{13}C$ 平均值及四次平行分析结果的标准差见表 5-1（张文正等，1997）。分析结果可靠性可分三类：①分析数据可靠，属于这一类的有 1 ～ 6、8 ～ 10、12、15、17、19、23、24、27 ～ 29、32 ～ 34 号同位素质谱峰；②分析数据可供参考，有 11、14、18、20 ～ 22、29 号峰，③是混合峰，用于油气对比尚具有一定的意义，包括 7、25、26、30、31 号峰（张文正，1997）。

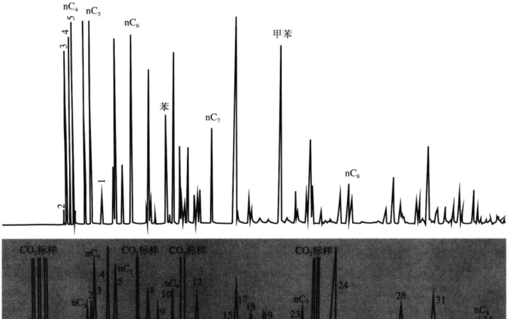


图 5-2　神 1 井（P_1s）凝析油 GC/C/ms 的 m/z44 离子流色谱图（下）与色谱图（上）对比结果（引自张文正等，1997）

表 5–1　神 1 井凝析油化合物的定性、$\delta^{13}C$ 平均值及四次平行分析结果的标准差

峰号	组分名称	平均值（‰）	标准偏差	峰号	组分名称	平均值（‰）	标准偏差
1	丙烷	−19.12	0.930	23	正庚烷	−18.98	0.131
2	2– 甲基丙烷	−20.93	0.195	24	甲基环己烷；1, 顺 ,2– 二甲基环戊烷（量极少）	−18.75	0.118
3	正丁烷	−26.91		25	乙基环戊烷；2,5– 二甲基己烷；2,4– 二甲基已烷	−20.80	
4	2– 甲基丁烷	−16.96	0.197	26	1, 反 ,2, 顺 ,4– 三甲基环戊烷	−20.41	0.733
5	正戊烷	−18.47	0.162	27	1, 反 ,2, 顺 ,3– 三甲基环戊烷	−20.24	0.312
6	2,2– 二甲基丁烷	−23.53	0.485	28	甲苯	−19.73	0.167
7	环戊烷；2,3– 二甲基丁烷	−25.72		29	2,3– 二甲基己烷；2– 甲基，3– 乙基戊烷；1,1,2– 三甲基环戊烷	−19.54	0.308
8	2– 甲基戊烷	−19.44					
9	3– 甲基戊烷	−21.09	0.156	30	2– 甲基庚烷；1, 顺 ,2, 反 ,4– 三甲基环戊烷；4– 甲基庚烷	−21.34	0.199
10	正己烷	−18.85	0.098				
11	2,2– 二甲基戊烷	−22.87		31	3– 甲基庚烷；1, 顺 ,3,– 二甲基环己烷；1, 顺 ,2, 反 ,3– 三甲基环戊烷；3– 乙基己烷	−21.16	0.259
12	甲基环戊烷	−21.22					
13	2,4– 二甲基戊烷	−17.36	0.385	32	1,1– 二甲基；1– 甲基，顺 3– 乙基环戊烷	−21.15	0.361
14	2,2,3– 三甲基丁烷	−28.73		33	1, 顺，2– 甲基环己烷	−20.24	0.462
15	苯	−21.31	0.098	34	正辛烷	−19.07	0.288
17	环己烷	−19.01	0.052	39	正壬烷		
18	2– 甲基己烷；2,3– 二甲基戊烷	−21.33	0.104	40	正葵烷		
19	3– 甲基己烷	−21.42	0.295				
20	1, 顺 ,3– 二甲基环戊烷		0.252				
21	1, 反 ,3– 二甲基环戊烷	−23.22	0.198				
22	1, 反 ,2– 二甲基环戊烷						

注：峰号与图 5–2（下）的峰编号相同。

本书的测定方法以东海平湖油田平湖 4 井（2778.5 ～ 2786.7m）原油为例做一简介。轻馏分烃的单体烃稳定碳同位素测定的条件为：英国 GV 公司产品 IsoPrime 仪，氧化炉接口温度 350℃、炉温 850℃。色谱为 Agilent6890N 型，采用 HP PONA 柱，色谱柱 50m × 0.2mm × 0.5μm，初始炉温 35℃恒温 3min 后，以 10℃ /min 升至 45℃恒温 10min，再以 1℃ /min 升至 60℃恒温 15min，然后以 1.9℃ /min 升温至 160℃，最后用 6℃ /min 升至 300℃。全油进样，汽化室为 220℃。测定结果见图 5–3 和表 5–2。

在每一次分析时，分析样品之前和之后分别用 CO_2 标气做三次和二次分析，计算其 45/44 和 46/44 比值，五次分析值的标准偏差小于 0.1‰为合格（仪器公司制订的标准）。

上述两次分析，五次分析 45/44 和 46/44 比值的标准偏差分别为 0.04‰和 0.03‰，反映仪器的稳定性是合格的，分析的质量可有保证。

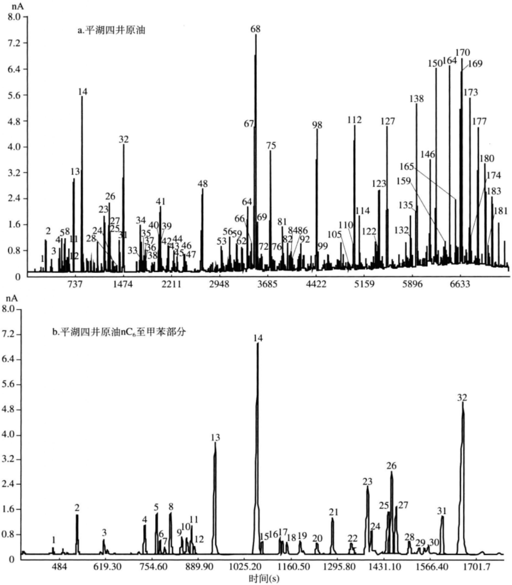


图 5-3　平湖四井原油（2778.5 ~ 2786.7m）轻馏分烃稳定碳同位素分析色谱图

峰顶部数字是仪器作碳同位素分析的峰号

由于色谱质谱分析和单体烃稳定碳同位素分析采用相同的色谱仪和色谱条件：包括色谱柱和炉温的升温程序，同一油样色谱质谱分析的 TIC 图和单体烃稳定碳同位素分析的色谱图是相似的（如图 2–3 与图 5–3），故对比可得化合物的定性及其稳定碳同位素值。由图 5–3a 可见，本原油样在上述分析条件下，由 nC_6 至 nC_{22} 共有 184 个峰被测定了稳定碳同位素值，其中 C_7 段的绝大部分峰已基本上达到了单体烃和基线分离（图 5–3b），平行分析误差一般小于 ±0.5‰（张文正等，1997），分析数据相对最可靠。从 C_8 段开始，在目前常用的色谱条件下，共逸出峰增多，稳定碳同位素测定值的分析精度低于前一类，平行分析

误差一般小于 ±1‰，分析数据可供参考（张文正等，1997）（表 5–2）。另有一部分共逸出峰，随着色谱条件的细微变化，共逸出峰的混合组分、比例都可能发生变化（详见第二章），平行分析的误差很大，这些测定值的可靠性不大，现选一部分峰强度较高的化合物列于表 5–2，其主要成分的定性无误，但同位素测定值就不一定都很可靠，需进一步改善样品前处理和色谱条件，获单体烃分离后再进行同位素测定加以校正。

表 5–2 平湖四井原油轻馏分轻稳定碳同位素分析的定性和定量表（两次分析结果）

峰号	保留时间(s)		峰高(nA)	化合物名称	峰面积	$\delta^{13}C$（‰，PDB）			
	第二次	第一次				第二次	第一次	平均值	绝对偏差
2	534.6	534.5	1.36	nC_6	5.1E–09	–25.05	–24.72	–24.89	–0.33
3	613.3	613.1	0.53	甲基环戊烷	2.1E–09	–21.44	–21.38	–21.41	–0.06
4	732.8	732.4	0.99	环己烷	4.6E–09	–22.41	–22.27	–22.34	–0.14
5	767.7	767.3	1.41	2– 甲基己烷	6.7E–09	–21.35	–21.16	–21.25	–0.19
6	776.4	775.9	0.45	2，3– 二甲基戊烷	2.2E–09	–31.47	–32.04	–31.75	0.57
7	790.6	790.2	0.25	1，1– 二甲基戊烷	1.2E–09	–24.61	–24.84	–24.73	0.23
8	808.2	807.7	1.40	3– 甲基己烷	6.9E–09	–24.17	–23.72	–23.94	–0.45
9	841.1	840.5	0.61	1，顺，3– 二甲基环戊烷	3.0E–09	–22.72	–22.83	–22.78	0.11
10	855.4	854.9	0.58	1，反，3– 二甲基环戊烷	3.2E–09	–22.30	–22.04	–22.17	–0.26
11	869.3	868.8	0.95	1，反，2– 二甲基环戊烷 +3– 乙基戊烷	4.8E–09	–18.05	–17.99	–18.02	–0.06
13	938.4	937.9	3.94	nC_7	2.3E–08	–24.79	–24.20	–24.50	–0.59
14	1061.8	1061.4	7.39	甲基环己烷	5.8E–08	–22.42	–22.46	–22.44	0.04
18	1147.8	1147.3	0.41	2，4– 二甲基己烷	2.2E–09	–26.17	–25.31	–25.74	–0.86
19	1185.9	1185.4	0.42	1，反，2，顺，4– 三甲基环戊烷	2.2E–09	–17.43	–17.11	–17.27	–0.32
20	1235.4	1235.0	0.40	1，反，2，顺，3– 三甲基环戊烷	2.4E–09	–23.15	–21.03	–22.09	–2.12
21	1280.3	1279.9	1.26	甲苯 +2，2，3– 三甲基戊烷	7.9E–09	–25.03	–25.28	–25.15	0.25
23	1383.0	1382.5	2.31	2– 甲基庚烷	1.6E–08	–20.89	–20.68	–20.78	–0.21
24	1392.5	1391.9	0.72	4– 甲基庚烷 +3– 甲基 –3– 乙基戊烷	3.9E–09	–36.00	–36.30	–36.15	0.30
26	1453.1	1452.6	2.90	3– 甲基庚烷 +1，顺，2，反 3– 三甲基环戊烷	2.3E–08	–39.10	–38.57	–38.83	–0.53
27	1465.5	1465.0	1.64	3– 乙基己烷 + 反，1，4– 二甲基环己烷	1.0E–08	–31.26	–29.82	–30.54	–1.44
28	1504.3	1503.8	0.44	1，1– 二甲基环己烷	2.8E–09	–23.96	–26.03	–24.99	2.07
31	1599.5	1598.9	1.32	反，1，2– 二甲基环己烷	9.0E–09	–23.97	–25.92	–24.95	1.95
32	1659.9	1659.3	5.36	nC_8+2，3，3– 三甲基戊烷	5.2E–08	–25.85	–25.78	–25.82	–0.07
48	2801.6	2801.0	3.42	nC_9	5.7E–08	–26.38	–26.22	–26.30	–0.16

续表

峰号	保留时间(s)		峰高(nA)	化合物名称	峰面积	δ¹³C(‰，PDB)			
	第二次	第一次				第二次	第一次	平均值	绝对偏差
56	3198.4	3198.3	1.45	2，6- 二甲基辛烷	1.5E−08	−24.66	−23.85	−24.26	−0.81
59	3299.2	3299.0	1.14	1- 甲基 -3- 乙基苯	1.0E−08	−21.68	−30.82	−26.25	9.14
60	3315.7	3315.5	0.50	1- 甲基 -4- 乙基苯	4.6E−09	−46.91	−46.54	−46.73	−0.37
62	3375.4	3375.2	0.95	1，3，5- 三甲基苯	9.2E−09	−20.17	−18.75	−19.46	−1.42
68	3575.2	3575.1	9.85	1，2，4- 三甲基苯	1.5E−07	−47.66	−47.53	−47.59	−0.13
75	3789.8	3789.8	5.05	nC_{10}	6.1E−08	−25.03	−25.09	−25.06	0.06
81	3958.3	3958.4	1.80	2，6- 二甲基壬烷	1.2E−08	−26.78	−27.33	−27.06	0.55
98	4457.8	4458.0	5.93	nC_{11}	6.6E−08	−26.07	−25.90	−25.99	−0.17
112	5000.1	5000.5	6.03	nC_{12}	6.1E−08	−26.85	−26.62	−26.73	−0.23
127	5474.9	5475.3	5.88	nC_{13}	5.9E−08	−26.22	−26.85	−26.54	0.63
138	5899.2	5899.6	6.78	nC_{14}	6.2E−08	−26.28	−26.46	−26.37	0.18
150	6179.7	6180.0	8.10	nC_{15}	5.1E−08	−27.84	−28.06	−27.95	0.22
164	6377.1	6377.4	8.20	nC_{16}	4.3E−08	−27.43	−27.56	−27.49	0.13
169	6534.4	6534.8	7.93	nC_{17}	3.7E−08	−27.80	−27.83	−27.81	0.03
170	6550.8	6551.2	8.51	姥鲛烷	4.6E−08	−28.43	−28.42	−28.43	−0.01
173	6667.5	6667.9	6.94	nC_{18}	3.1E−08	−27.83	−27.70	−27.77	−0.13
174	6683.8	6684.0	1.15	植烷	4.8E−09	−28.33	−28.04	−28.18	−0.29
177	6785.0	6785.3	5.75	nC_{19}	2.5E−08	−28.23	−28.10	−28.17	−0.13
180	6891.3	6891.7	4.24	nC_{20}	1.6E−08	−27.89	−27.98	−27.93	0.09
183	6989.8	6990.1	2.91	nC_{21}	1.0E−08	−28.09	−28.42	−28.26	0.33
184	7082.1	7082.5	1.83	nC_{22}	6.3E−09	−28.62	−28.28	−28.45	−0.34

注：峰号和保留位置与图 5−3 相同。

关于轻烃的单体烃稳定碳同位素分析，在油样的保存和分析时是否会产生同位素分馏，是一个值得重视的问题。事实上在室温以及在色谱始温条件下 C_5—C_8 均为液态的化合物，仅 C_5 有高的蒸气压（沸点为 36℃）可能导致蒸发的效应，这方面早期已有多篇文献报道，Bjorøy 等（1994）报道在油样存放期间轻烃的挥发不会导致这些化合物的同位素分馏。Mansuy 等（1997）报道，由于二次蚀变作用（水洗、蒸发分馏和生物降解），对原油 C_{11}—C_{33} 馏分仅引起极小的同位素飘移。Carpentier 等（1996）进行的实验和理论研究显示，随着 C_6—C_8 化合物的挥发仅引起很小的同位素飘移（0.1‰ ~ 0.5‰），对较重的 C_8^+ 化合物仅有似可忽略的同位素飘移。

第二节　原油轻馏分单体烃稳定碳同位素测定的应用实例

一、国外应用实例

当正构烷烃随碳数的增加显示出很少或系统的变化时，单体轻烃间的 $\delta^{13}C$ 比值会出现相差很大的变化。Bjorøy 等（1994）将正构烷烃和其他轻烃的 $\delta^{13}C$ 的曲线模式用于油—凝析油的对比。Whiticar 和 Snowdon（1999）将轻烃单体烃稳定碳同位素分析用在精细对比和含油气系统分析中。

轻烃单体烃稳定碳同位素分析最明显的应用是对比研究。除非储层遭受了次生的蚀变，源自同一烃源岩的原油和凝析油在轻烃单体烃稳定碳同位素分析上，化合物的 $\delta^{13}C$ 分布应当具有相同的曲线模式。

1. 油—油对比的应用实例

Sable 岛 48 井的 DST 样品就是一例。Halpern 用轻烃参数对比结果指出原油样分为两组：1 和 9 代表一个单个油源层的端元油样组，而 3–8 和 12–13 则代表另一个单个油源层的端元油样组。2、10 和 11 为混合原油，14 ～ 17 是生物降解油，14 和 15 的蚀变程度要低于 16 和 17。轻烃单体烃碳同位素分析结果支持 Halpern 对 Sable 岛 48 井 DST 样品的分组（图 5–4）。这些检测的误差估计为 ±0.3‰。油样遭受的生物降解作用可以明显地改变 $< C_7$ 正构烷烃和支链烷烃的 $\delta^{13}C$ 值，但却不能改变 C_6 环烷烃和 C_7 烃类的 $\delta^{13}C$ 值。根据 Halpern 确定的 1 和 9 单层的端元油样与其他的油样相比更富集 ^{13}C，尤其对 C_6 烃类而言更是如此。其他的端元流体 3–8 和 12–13 则紧紧地簇集为一组并具有较小的相对变化。混合原油具有与 1 和 9 端元油样比较相似的特点，显示出一些 C_6 和 C_7 烃类的 $\delta^{13}C$ 要重于预测值。

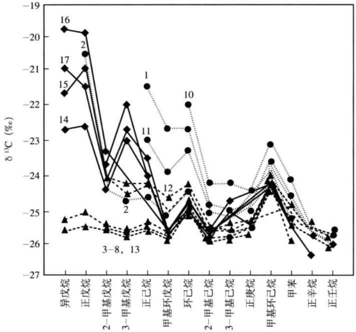


图 5–4　Sable 岛 48 井原油样的轻烃单体烃同位素分析结果

数字代该井钻杆测试（DST）的编号（引自 Peters 等，2005）

2. 油源对比的应用实例

Peters 和 Creaney（2003）用轻烃的单体烃稳定碳同位素比值数据区分阿尔及利亚志留系和泥盆系烃源岩生成的地球化学特征相似的原油也是一例。Hassi Messaoud 和 Zemlet 油气田的地质条件确定了这些原油样品的母源，源自志留系原油样品的正构烷烃和某些汽油馏程的链烷烃和环烷烃的同位素组成的曲线模式，不同于四个泥盆系的原油样品（图 5–5）。除了 nC_7 和 nC_9 之外，Zemlet 原油样品在 C_6—C_{19} 正构烷烃间具有比其他阿尔及利亚原油样品更加偏负的稳定碳同位素比值。除了 nC_6 以及可能还有 nC_7 之外，Hassi Messaoud 原油的正构烷烃同位素组成相似于其他样品的程度要大于 Zemlet 的样品。泥盆系原油的混入可能影响到 Hassi Messaoud 原油样品的重烃组分，或者只是它们的同位素组成也许不具备鉴别志留系和泥盆系原油的能力。然而，Hassi Messaoud 和 Zemlet 原油样品中的 nC_6 同位素值与其他样品相比轻 1.1‰ ~ 2.3‰，原油样品中汽油馏程的几个环烷烃也具有更加偏负的轻烃单体烃稳定碳同位素比值，特别是甲基环戊烷、环己烷以及甲基环己烷（分别为≥ 0.6‰、1.9‰和 0.2‰）。这三个化合物中同位素比值的曲线模式同样也具有规律性的变化，Hassi Messaoud 和 Zemlet 原油样品与其他的样品不同，它们的环己烷亏损 ^{13}C 比甲基环戊烷和甲基环己烷更多。

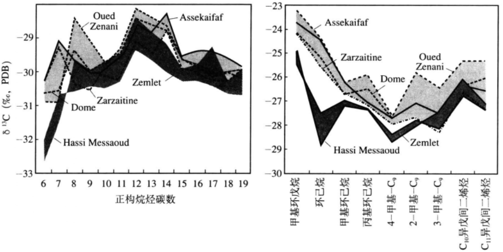


图 5–5　六个阿尔及利亚原油样品中正构烷烃（左）和挑选出的支链和环状轻烃（右）的单体烃同位素分析

深色阴影为源自志留系烃源岩的 Hassi Messaoud 和 Zemlet 原油样品；浅色阴影为源自四个泥盆系的样品（Peters 和 Creaney，2004，引自 Peters 等，2005）

3. 区分原油成熟度的应用实例

Clayton 和 Bjorøy（1994）报道了不同成熟度的北海原油的单体烃稳定碳同位素数据。样品采自英国大陆架，四个原油构成一个成熟度序列：由低至高分别为 Buchan、Forties、Argyll 和 Bruce。它们的地理位置见图 5–6，各油田均分布在主地堑的西部，因此所选的油田使任何烃源岩相的变化可与成熟度的效应加以区别，这些北海原油的化学分析数据列于表 5–3，原油从成熟度最低的 Buchan 经 Forties、Argyll 增至 Bruce，对最后一个油样，其甲基菲指数约为 0.77，相当于镜质组反射率是 0.86%，稍高于海相碎屑岩生油的终点

(Quigley 等，1987)，这些原油成熟度的变动是烃源岩灶逐步达到最高埋藏温度的结果，反映出饱和烃组分相对增高，硫和氮的量通常降低，芳香烃增加，芳香烃的分子成熟度参数是有效的（表 5–3）。

用成熟度的术语，Buchan 是在早期成油的阶段，Forties 是接近生油的终点但尚未发生油裂解成气，Argyill、Bruce 是在油裂解成气非常早期的阶段，如此，这些油样跨越了传统的“油窗”的主要阶段。

表 5–3　北海原油的化学组成和分子成熟度数据（引自 Clayton 和 Bjorøy, 1994）

	Buchan	Forties	Argyll	Bruce	备　注
饱和烃 (%)	54.9	55.8	57.9	61.1	
芳香烃　(%)	9.1	9.4	10.3	7.4	
非烃　(%)	28.2	30.0	26.3	29.1	
沥青质 (%)	7.8	4.8	5.5	2.4	
Pr/Ph	0.99	1.43	1.33	1.84	
CPI[1]	1.07	1.11	1.03	1.18	[1] 碳优势指数，奇 / 偶，正构烷烃 C_{24}—C_{33}
S (%)	0.82	0.30	0.18	0.20	
N（ppm)	1330	830	899	460	
$\delta^{13}C_{全油}$（‰）	−29.8	−28.9	−28.6	−28.5	
MNR[2]	0.78	1.19	1.23	1.26	[2] 2–/1– 甲基萘（Radke,1987)
DMNR[3]	1.16	2.19	2.35	2.69	[3] 2,6+2,7/1,5– 二甲基萘（Radke,1987)
BphR[4]	0.19	0.17	0.28	0.42	[4] 联苯 1,6– 二甲基萘（Hall 等 ,1985)
MPI–1[5]	0.62	0.72	0.77	0.76	[5] 甲基菲指数（Radke,1987）MPI–1=1.5×（3+2）/（9+1–甲基菲 + 菲）；MPI–2=3×（2–）/（9+1– 甲基菲 + 菲）
MPI–2[5]	0.25	0.80	0.83	0.86	
C_{29} 甾[6]	0.64	0.71	—	0.74	[6] C_{29} 甾烷 αββ/（αββ+ααα）20（R+S）
三芳甾[7]	0.18	0.48	—	0.59	[7] C_{20}/（C_{20}+C_{28}）20R 甲基三芳甾；—未被检测到

除了成熟度有不同外，这些原油因地质条件的不同在烃源岩相方面也有变化，某些烃源岩影响原油族组成参数的变化，并使分子参数比值除了纯成熟度不同外不随序列而改变，氮和硫的含量应随成熟度增加而逐步下降，但在这一简单的序列中，有的变化很小，有的不变或有矛盾（表 5–3）。较高的姥植比反映有机质沉积在较氧化的环境，可能代表烃源岩有更多的陆源有机质的影响。注意本研究采用的成熟度序列油样，成熟度较低的样品 Buchan 和 Forties 位于两个成熟度较高的油样 Argyll 和 Bruce 之间（图 5–6），成熟度差异最大的 Buchan 和 Forties 两个油样，其地理位置竟然靠得很近（图 5–6），这种情况说明不同的同位素变化可能不仅仅受成熟度的控制，还受烃源岩相变化的影响。

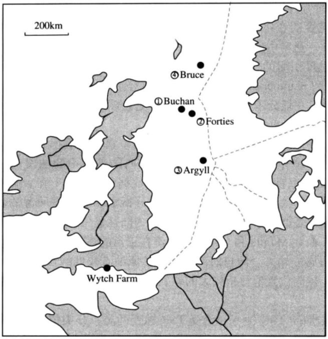


图 5-6　油样的地理位置图

数字代表油样成熟度（1= 最低）（引自 Clayton 和 Bjorøy, 1994）

四个油样中各类化合物的单体烃稳定碳同位素值分布见图 5-7，每个油样至少分析 2 次，通常为 3 次，重复性测定差别在 0.1‰和 0.3‰之间，平均为 0.203‰。由图可见成熟度较高的原油样中大多数化合物的稳定碳同位素值变重。如四个油样中的正构烷烃由 nC_6 至 nC_{30} 其单体烃稳定碳同位素值分布显示两个趋势：即随着分子量增加而变重；随着原油成熟度增加而各化合物的同位素值变重。

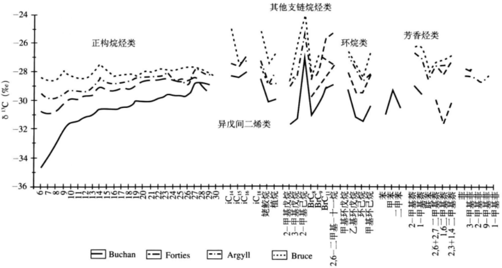


图 5-7　北海原油同位素数据纵览图（引自 Clayton 和 Bjorøy, 1994）

Clayton 和 Bjorøy（1994）的研究认为：用单体烃稳定碳同位素值结合传统的分子参数值可以将原油成熟度的变化从烃源岩相的变动中加以区分；本研究原油引起 $\delta^{13}C$ 变动的主要因素是成熟度，通常引起 $\delta^{13}C$ 增加在 2‰和 3‰之间，占被观察到的变动值在 50% 和 90% 之间；在成熟度引起的变动上叠加有烃源岩相的影响，结合地质条件为最佳的解释，含煤的 Heather 层和 Kimmeridge 泥岩生成的原油对原油族组成、类异戊间二烯烃和芳香烃组成有不同的贡献，在低分子量组成中这些贡献是最明确的。

4. 研究“TSR”的应用实例

Rooney N.A.1995 报导用轻烃单体烃稳定碳同位素分析数据研究原油的硫酸盐热化学还原（TSR）反应，16 个原油样采自 Mississippi 内陆盐盆中的油田，均做了汽油馏分的单体烃同位素分析。以前原油的地球化学分析数据包括：API 值；硫的百分含量和饱和烃、芳香烃稳定碳同位素值。原油的气相色谱分析显示它们是同源的，但略有不同是与 Smackover 层的有机相变动有关。在 Mississippi 内陆盐盆中，Smackover 层沉积在连续的海洋至超盐的环境，而在 Manila 和 Conecuh 海湾在正常的海洋盐度下周期性地有较多的碎屑状碎屑和陆源有机碳的输入。源自海湾烃源岩的原油有较低的含硫量，并在饱和烃和芳香烃馏分之间的稳定碳同位素值显示较大的差别，这一点反映烃源岩相的变化是控制 $\delta^{13}C$ 值的主控因素。

这些油样分未遭受 TSR 蚀变和遭受 TSR 蚀变两类，分类依据是油层气中 H_2S 的浓度（%，Mole），对应储层温度和深度有异常的 GORs 和油样在 $\delta^{34}S$ 与 S_{oil} 相关图上的位置。16 个油样中 6 个为遭受 TSR 蚀变的原油，这些油的储层温度范围从 127℃至 151℃，而未遭受 TSR 蚀变的原油储层温度为 93℃到 160℃。两类原油的部分地球化学和稳定碳同位素数据见表 5–4。

表 5–4　采自 Smackover 石油系统“未遭”和“遭”TSR 蚀变原油的部分地化和稳定碳同位素数据表（引自 Rooney, 1995）

油　田	盆　地	井深 (ft)	储层温度 (℃)	API (°)	硫 (wt%)	油 $\delta^{13}C$ (‰)	饱和烃 $\delta^{13}C$ (‰)	芳香烃 $\delta^{13}C$ (‰)	iC_6 $\delta^{13}C$ (‰)	nC_6 $\delta^{13}C$ (‰)	Mch $\delta^{3}C$ (‰)
未遭蚀变的原油											
Turkey Creek	MI Int.Salt	12390	93	40.4	0.55	−23.92	−34.25	−23.43	−25.3	−24.7	−26.9
Gin Creek	MI Int.Salt	13580	99	43.9	0.77	−23.33	−23.77	−22.98	−23.0	−23.2	−25.7
Nancy	MI Int.Salt	13400	118	36.8	0.85	−24.88	−25.26	−24.14	−25.7	−25.7	−27.7
Wallers Creek	Manila	14540	126	38.0	0.14	−23.94	−24.65	−22.48	−25.1	−25.9	−24.1
Hall Creek	Conecuh	15025	135	40.0	0.22	−23.80	−24.43	−22.45	−23.2	−23.5	−24.8
Blacksher	Manila	15690	138	39.4	0.08	−23.93	−24.68	−21.89	−24.7	−25.2	−23.1
Movico	Manila	16926	141	43.8	0.07	−23.36	−24.11	−21.25	−24.4	−24.7	−23.8
Hatters Pond	Wiggins Arch	18335	160	55.6	0.05	−23.04	−24.02	−22.17	−21.9	−23.4	−25.9
Cold Creek	Wiggins Arch	18460	160	55.5	0.03	−23.74	−24.46	−22.65	−22.6	−23.6	−25.1
Chunchula	Wiggins Arch	18470	160	55.3	0.04	−23.39	−24.21	—	−22.1	−23.2	−25.3

续表

油田	盆地	井深 (ft)	储层温度 (℃)	API (°)	硫 (wt%)	油 δ13C (‰)	饱和烃 δ13C (‰)	芳香烃 δ13C (‰)	iC_6 δ13C (‰)	nC_6 δ13C (‰)	Mch δ3C (‰)
遭 TSR 蚀变的原油											
Vocation	Manila	13925	127	51.1	0.22	−22.52	−24.64	−22.16	−18.8	−22.0	−24.6
Huxfont	Conecuh	14640	132	51.2	0.19	−22.83	24.34	−22.18	−19.2	—	−24.3
Appleton	Conecuh	12938	137	49.7	0.35	−24.32	−24.89	−22.64	−19.4	−21.6	−24.0
Chatom	MI Int.Salt	16155	138	48.3	0.42	−21.75	−21.30	−21.06	−12.3	−22.0	−24.3
Big Escambia Creek	Conecuh	15280	143	51.2	0.85	−20.85	−22.75	−21.80	−16.6	−20.1	−24.1
State Line	MI Int.Salt	17385	151	32.4	0.81	−20.13	−25.78	−24.38	−3.3	−11.4	−20.4

注：Mch 为甲基环己烷。

图 5-8 是 4 个油样在 nC_4 至 nC_8 间部分轻烃的单体烃稳定碳同位素分布图，其中 2 个遭 TSR 蚀变油样（上），2 个是未遭 TSR 蚀变的油样（下）。由图可见，遭 TSR 蚀变油轻烃化合物的 $\delta^{13}C$ 值相对于单纯因热成熟作用未遭 TSR 蚀变而发生最大的 $\delta^{13}C$ 值变重的 Chunchula（储层温度 160℃）油样，发生了大幅度地飘移而变重。化合物稳定碳同位素值的变化也与化合物的分子结构有关，在遭 TSR 蚀变油样中正构烷烃和支链烷烃化合物的 $\delta^{13}C$ 值比未遭 TSR 蚀变油样中对应的化合物可变重高达 22‰，而单芳香烃和环烷烃仅显示 3‰～6‰的飘移要小很多。

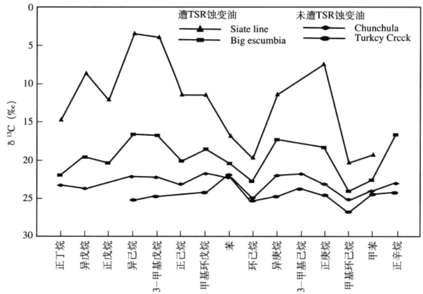


图 5-8　4 个油样在 nC_4 至 nC_8 间部分轻烃的单体烃稳定碳同位素分布图（引自 Rooney, 1995）

图 5-9 是在不同的储层温度下，未遭 TSR 蚀变油样（空心数据点）和遭 TSR 蚀变油

样（实心黑点）中正己烷（nC_6）、异己烷（iC_6）和甲基环己烷（Mch）的 $\delta^{13}C$（‰）值分布图。由图可见，通常未遭蚀变的原油随着热成熟作用的增强，最大的稳定碳同位素值的飘移为正 2‰～3‰，而遭 TSR 蚀变的原油随着储层温度的增高，看来与化合物分子结构和储层温度相关的稳定碳同位素值发生了大得多的飘移。

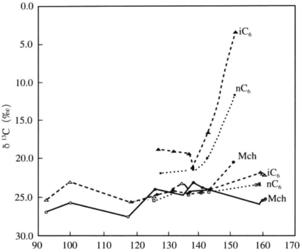


图 5–9　不同储层温度下两类油样中 nC_6、iC_6 和 Mch 的 $\delta^{13}C$（‰）值分布图（引自 Rooney, 1995）

Rooney N.A.（1995）研究的结论为：① Smackover 石油系统中，与正常的热裂解相比，TSR 似乎显著地加速了轻烃类（汽油馏分）的破坏速率；②由于 TSR 作用，轻烃 $\delta^{13}C$ 的变动似乎与分子结构有关，对于支链烷烃和正构烷烃被观测到较大的同位素值飘移（可高达 22‰），对环烷烃和单芳香烃类见到相对较小的飘移（即 3‰～6‰）；③用轻烃 $\delta^{13}C$ 值的相对飘移去测定储层温度与 TSR 反映程度的关系，由于储层中未遭蚀变的原油在相同温度范围覆盖了蚀变原油，储层温度几乎不是 TSR 明显的控制因素。

5. 应用于精细对比和含油气系统分析

Whiticar 和 Snowdon 于 1999 年报导用 C_5—C_8 化合物的单体烃稳定碳同位素对所选的 42 个储层年代从泥盆纪至白垩纪的西加拿大沉积盆地原油与凝析油的地球化学特征进行了对比研究，采样的地理位置见图 5–10。

图 5–11 为选自不同类型的油样，图左为所选油样 nC_5—nC_8 汽油范围的色谱图，大于 C_8 的化合物被反吹掉而未被记录。图右是对应油样化合物的单体烃稳定碳同位素值图，列出了大多数的 C_5—C_8 通常的正构、异构、环烷和芳香烃类化合物。由图 5–11a—d 可见，在加拿大西部油样汽油馏分段浓度最高的化合物是甲基环己烷，此化合物在汽油馏分段平均超过 18%，图 e 是值得注意的例外，油样中 nC_7 是丰度最高的。环己烷、2 个甲基己烷和 1, 反 ,2– 二甲基环戊烷是丰度其次的化合物，在大多数情况下，基于油样的色谱曲线可以直观地予以区分，但是原油大量的二次蚀变作用，如水洗、氧化、生物降解或 TSR 能严重影响油样的色谱讯息，使它们难以与未遭蚀变的同源油加以区别，图 5–11g 和图 5–12 中 Brazeau River 油样（C, D.M.PA, Y）即是一例。

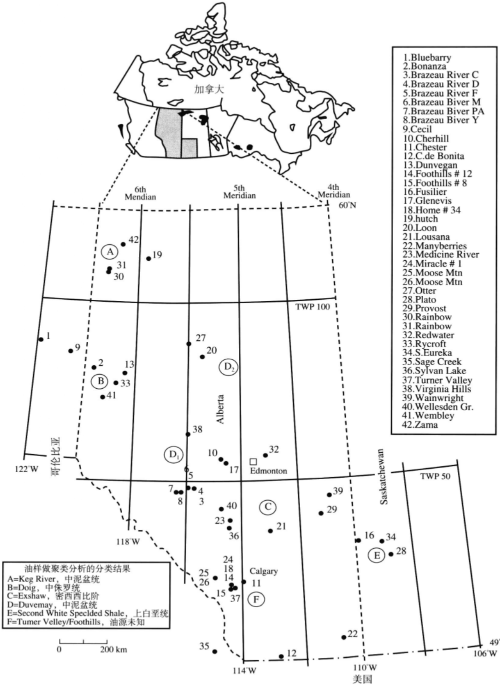


图 5-10 加拿大西部沉积盆地 41 个油样和一个地面样（35 号）的采样位置图和油样聚类分析各类（A—F）粗略的地理位置分布（引自 Whiticar 等，1999）

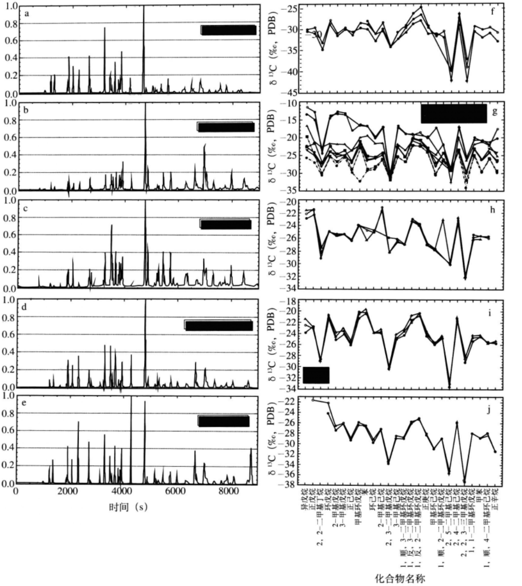


图 5-11　所选油样汽油范围的色谱图（左）与对应油样单体烃稳定碳同位素值（右）

重复分析作对比用，并为不同的 Brazeau 油样的差异性提供证据（引自 Whiticar 等，1999）

1）用轻烃的单体烃同位素谱进行油—油对比

表 5-5 是本研究原油（凝析油）样轻烃的单体烃稳定碳同位素比值表，为对比研究提供了可靠的指纹讯息。首先要证实同位素测定工作具重复性，图 5-11h—j 说明油样重复分析时有良好的重复性，对单个化合物测定值重复性在 ±0.2‰至 ±0.5‰之间，统计重复分析的每一个油样，各个单体烃 $\delta^{13}C$ 测定值的偏差大多在 ±0.5‰以内。因异戊烷、正戊烷有高的蒸气压易于挥发，在某些油样中难以测得可靠的同位素值，此外，有共逸出峰存在的（如环戊烷与 2,3- 二甲基丁烷），表中所列为合并的值是有缺陷的，但本研究采用

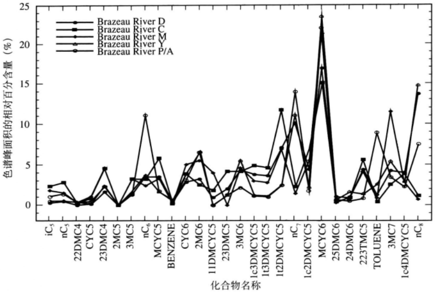


图 5-12 Brazeau River 原油色谱相对峰面积的对比图

空心为遭 TSR 蚀变，实心为未遭 TSR 蚀变（引自 Whiticar 等，1999）

固相微萃取（SPME）和 100m 长的 PONA 柱使色谱的分离效果已有了很大的改进，26 个汽油馏分化合物独立的 $\delta^{13}C$ 值，已能充分可靠地区分本研究加拿大西部沉积盆地生成原油之间的差异。

表 5-5 原油（凝析油）样的单体烃稳定碳同位素（‰）比值表（引自 Whiticar 等，1999）

样 号	iC_5	nC_5	22DMC4	CYC5	2MC5	3MC5	nC_6	MCYC5	Bz	CYC6	2MC6	11DM CYC5	23D MC5
Blueberry 1452			−27.3	−25.8		−27.7	−28.4	−24.3	−25.7	−26.9	−26.4	−34.6	−25.8
Blueberry 1452	−28.0	−28.2	−30.9	−26.4	−28.5	−28.4		−25.3	−26.7	−27.7	−27.5	−34.7	−26.0
Blueberry 1452	−26.5	−27.69	−30.2	−26.8	−28.0	−27.9	−28.9	−25.0	−26.6	−27.4	−27.4	−35.3	−26.1
Blueberry 1452			−30.8	−26.3				−41.6	−26.8			−35.1	−25.1
Blueberry 1452				−26.3		−25.8	−27.0	−22.8	−24.3	−26.1	−25.3	−33.5	−24.4
Bonanza 1190	−30.5	−31.0	−34.9	−28.8	−31.5	−30.1	−30.6	−29.7	−30.0	−32.8	−29.9	−34.2	−32.4
Bonanza 1190	−30.0	−29.6	−33.2	−27.9	−31.0	−29.6	−31.5	−28.5	−28.9	−31.2	−28.5	−34.0	−32.3
Bonanza 1190					−24.6	−28.6	−27.9	−25.8	−27.5	−29.5	−26.7	−31.6	46.6
Bonanza 1190									−28.1	−31.3	−30.5	−34.3	−30.8
Brazeau C 1638	−25.7	−27.0	−30.7	−25.4	−27.9	−25.7	−29.7	−32.2	−29.4	−28.9	−26.6	−31.7	−25.3
Brazeau D 1655	−19.8	−25.1	−30.0	−25.1	−26.8	−25.30	−29.0	−23.0	−29.0	−28.2	−26.2	−31.9	−25.3
Brazeau F	−22.6	−24.1	−28.2	−23.8	−25.5	−25.0	−27.3	−22.0	−26.6	−26.0	−24.9	−31.4	−23.1
Brazeau M 1654	−23.6	−24.9	−27.3	−24.2		−24.9		−22.1	−26.2	−25.7	−24.2	−31.2	−22.5

续表

样　号	iC_5	nC_5	22DMC4	CYC5	2MC5	3MC5	nC_6	MCYC5	Bz	CYC6	2MC6	11DM CYC5	23D MC5
Brazeau M 1654	-22.7	-21.6	-27.0	-22.4	-24.6	-23.6	-26.5	-21.2	-25.2	-25.6	-24.2	-30.7	-22.7
Brazeau PA 1644	-13.4	-14.9	23.2	-13.8	-13.3	-13.6		-16.7	-16.9	-19.9	-17.2	-31.1	-17.1
Brazeau PA 1644	-11.6	-12.9	-24.5	-14.7	-12.8	-13.3	-18.0	-16.5	-16.9	-20.2	-17.1	-32.0	-17.3
Brazeau Y 1658	-16.7	-21.2	-22.9	-21.6	-21.8	-21.9	-23.7	-20.0	-19.5	-21.7	-21.6	-29.5	-21.8
Cocil 924	-27.0	-27.8	-29.6	-26.8	-28.6	-27.6	-29.4	-26.7	-27.2	-29.3	-26.5	-32.5	-27.3
Cherhill 1574	-27.5	-28.4	-29.6	-25.5	-27.7	-26.6		-25.0	-27.7	-28.4	-25.8	-30.9	25.8
Cherhill 1574	-26.0	27.2	-29.5	-25.0	-27.3	-26.0	-28.8	-24.2	27.2	-28.0	-25.4	30.9	-25.7
Chester 1439	-26.3	-28.2	-29.3	-26.7	-27.1	-25.9	-28.3	-22.9	-27.7	-25.6	-24.6	-30.8	-24.5
Chester 1439	-26.1	-27.9	-30.8	-26.2	-27.0	-26.2	-28.6	-23.1	-28.8	-25.7	-25.1	-30.8	-25.0
Cimarron del Bonita 1798	-25.9	-26.4	-30.0	-24.6	-27.2	-26.7	-28.4	-25.1	-25.1	-27.8	-26.3	-31.1	-27.3
Dunvegan 1466	-23.5	-23.6	-26.6	-25.1	-25.1	-24.8	-26.0	-23.9	-30.0	-28.1	-24.0	-30.9	-28.5
Foothills 12 1701	-21.0	-22.9	-28.2	-23.4	-25.1	-23.8	-25.4	-22.7	-24.5	-25.5	-24.2	-31.4	-25.5
Foothills 8 1704				-29.7		-24.2	-24.2	-21.1	-21.7	-24.5	-23.1	-29.6	-23.0
Fusilier 827	-22.9	-22.4	-28.3	-25.1	-25.5	-25.2	-26.3	-24.0		-24.8		-26.0	-26.1
Fusilier 827	-22.1	-21.5	-29.1	-25.0	-25.4	-25.5	-26.1	-24.0	-24.7	-25.1	-21.2	-28.3	-26.4
Fusilier 827	-21.6	-21.5	-27.5	-25.0	-25.7	-25.6	-26.4	-23.9	-26.3	-24.9	-21.7	-28.2	-26.7
Glenevis 1571	-26.0	-26.5	-28.0	-25.6	-28.0	-26.9		-25.7	-26.5	-26.3	-25.6	-31.6	-26.2
Glenevis 1571	-25.0	-25.9	-27.3	-25.4	-27.0	-26.8	-28.1	-25.2	-26.5	-26.1	-25.5	-31.7	-26.9
Home 34 1702	-23.3	-23.3	-31.4	-24.1	-25.3	-25.3	-25.9	-23.3	-25.1	-26.0	-24.9	-33.1	-28.1
Hutch 1376	-25.6	-25.9	-28.0	-25.8	-26.7	-25.9	-27.1	-24.4	-26.5	-28.3	-23.9	-29.8	-24.8
Loon 846	-25.3	-26.9	-28.0	-25.5	-27.6	-25.7		-21.8	-26.7	-27.8	-25.0	-31.4	-24.5
Loon 846	-23.7	-25.9	-31.5	-24.8	-27.3	-25.5	-29.3	-22.7	-26.5	-27.9	-25.5	-31.2	-24.9
Lousana 1585	-25.0	-27.0	-36.8	-26.4	-28.7	-26.3	-30.1	-23.8	-32.2	-29.3	-26.2	-31.5	-27.7
Manyberries 963										-22.5	-20.5	-26.1	-29.1
Medicine River 893	-24.6	-24.4	-29.2	-24.7	-26.5	-26.1	-26.6	-23.9	-25.6	-23.8	-25.0	-30.9	-26.4
Medicine River 893	-25.1	-22.6	-24.5	-22.9	-24.6	-23.8	-24.8	-21.8	-23.6	-22.5	-23.4	-31.5	-26.7
Miracle 1 1703	-24.4	-24.3	-28.6	-23.9	-26.0	-25.2	-26.4	-23.4	-25.3	-25.7	-24.7	-31.2	-25.4

样　号	iC_5	nC_5	22DMC4	CYC5	2MC5	3MC5	nC_6	MCYC5	Bz	CYC6	2MC6	11DM CYC5	23D MC5
Moose Mtn 1840	−23.9	−22.6	−29.1	−21.3	−25.2	−24.1	−26.2	−21.3	−20.4	−23.9	−24.0	−30.5	−25.1
Moose Mtn 1840	−22.6	−23.1	−28.8	−20.8	−23.9	−23.6	−25.5	−20.2	−20.4	−24.0	−23.7	−30.4	−24.8
Moose Mtn 1841	−21.4	−23.1	−28.9	−21.2	−24.7	−23.0	−25.3	−20.7	−19.6	−23.9	−23.2	−30.2	−24.2
Otter 1154	−24.6	−27.3	−29.4	−25.5	−27.8	−26.1	−29.7	−23.3	−26.6	−28.2	−26.0	−31.5	−25.0
Plato 815	−24.0	−25.9	−31.3	−24.6	−25.9	−25.5	−26.9	−22.6		−24.2	−23.9	−30.6	−23.7
Provost 1422	−23.7	−23.6	−27.6	−24.0	−25.9	−26.0	−26.0	−23.8		−24.8	−24.4	−29.7	−25.7
Rainbow 619	−22.1	−23.5		−22.0	−25.2	−24.2	−27.7	−24.9	−26.7	−29.7	−23.6	−29.3	−32.2
Rainbow 619	−22.7	−25.8	−26.3	−23.1	−25.9	−23.8	−27.8	−24.8	−27.5	−29.6	−24.1	−28.3	−28.7
Rainbow 623	−27.1	−28.0	−32.9	−23.6	−26.9	−25.2	−29.3	−26.3	−28.5	−30.8	−24.3	−27.5	−29.5
Redwater 860	−23.2	−25.2	−31.0	−24.9	−27.5	−25.8	−29.0	−23.4	−28.2	−28.6	−25.6	−31.1	−26.1
Rycroft 926				−24.2	−27.5	−26.2	−29.4	−26.5	−26.7	−29.8	−27.2	−33.8	−29.0
Rycroft 926		−21.7		−22.2	−26.6	−26.0	−28.9	−26.0	−26.5	−29.2	−27.3	−33.5	−28.5
S. Eureka 818	−23.2	−25.9	−29.6	−25.2	−26..3	−25.8	−27.3	−22.6	−26.2	−24.0	−24.8	−31.8	−24.8
S. Eureka 818	−25.8	−26.8	−29.5	−25.4	−26.7	−26.2	−27.0	−23.4	−25.4	−24.9	−24.9	−31.5	−24.5
Sage Creek 1694	−26.7	−25.5	−32.8	−23.9	−24.7	−24.8	−24.8	−22.3	−11.3	−24.9	−23.1	−30.6	−25.2
Sage Creek 1694	−25.4	−22.5	−27.1	−24.0	−25.6	−25.7	−25.0	−22.5	−20.4	−24.6	−23.3	−30.2	−24.9
Sylvan Lake 886			−27.4	−24.8		−26.0		−21.9	−25.5		−24.3	−30.3	−25.2
Sylvan Lake 886	−23.7	−24.3	−29.5	−24.3	−25.9	−25.4	−25.8	−23.0	−25.0	−23.2	−24.2	−30.9	−25.7
Turner Valley 970							−25.2	−22.4	−20.4	−22.9	−22.2	−30.0	−25.2
Turner Valley 970				−25.3	−23.3	−22.8	−22.9	−20.5	−19.6	−23.5	−22.7	−29.0	−23.8
Virginian Hills 1351	−22.0	−23.6	−26.6	−23.1	−24.8	−24.5		−23.4	−24.1	−27.4	−24.5	−30.8	−23.0
Virginian Hills 1351	−23.0	−23.1	−27.0	−23.3	−25.0	−24.1	−26.9	−23.5	−24.3	−27.5	−24.6	−31.8	−23.5
WainWright 904	−24.0	−24.1	−28.0	−24.1	−25.7	−25.6	−26.0	−24.3		−25.4	−23.8	−30.1	−26.4
Wellensden Gr. 943	−24.9	−26.1	−28.6	−24.9	−26.5	−25.8	−27.7	−23.0	−26.7	−24.8	−24.7	−31.7	−24.3
Wembley 930	−26.5	−28.8	−30.8	−26.9	−29.7	−28.5	−30.4	−27.0	−30.2	−30.1	−28.1	−34.3	−28.3
Zama 807	−26.1	−26.2	−28.2	−24.0	−25.9	−25.3	−28.0	−24.6	−28.7	−30.2	−23.4	−27.9	−29.4

续表

井　号	3MC6	1c3DM CYC5	1t3DM CYC5	1T2DM CYC5	nC_7	MCYC6	1c2DM CYC5	25DM C6	24DM C6	223TM C5	TOL	1c4DM CYC6	nC_8
Blueberry 1452	-27.7	-23.6	-23.7	-26.5	-27.7	-25.7	-33.4				-26.4		-28.2
Blueberry 1452	-28.7	-24.5	-24.7	-27.3			-35.3	-26.4	-32.4	-26.0	-27.9	-26.1	-30.1
Blueberry 1452	-28.7	-24.4	-24.7	-28.0	-29.6	-27.4	-34.2	-26.4	-32.6	-26.3	-28.1	-26.6	-29.1
Blueberry 1452		-23.5	-24.0	-27.3									
Blueberry 1452	-26.5	-22.1	-22.3	-24.6	-27.2	-25.0	-31.8	-23.3	-29.3		-25.6		-26.8
Bonanza 1190	-30.8	-28.7	-28.0	-31.0	-31.1	-32.0	-42.1	-29.1	-42.1	-30.5	-32.0	-31.0	-32.9
Bonanza 1190	-29.7	-27.6	-26.6	-29.7	-31.7	-30.4	-39.8	-27.4	-39.0	-29.3	-30.1	-29.7	-30.9
Bonanza 1190	-28.3	-25.6	-24.7	-27.1	-29.5	-28.3	-37.3	-25.1	-34.7	-27.4	-28.4	-28.5	-29.4
Bonanza 1190	-29.1	-26.3	-24.7	-29.3			-40.0	-26.3	-37.1		-50.6		
Brazeau C 1638	-26.8	-22.3	-22.6	-24.1	-30.5	-26.6	-28.5	-24.1	-34.1	-25.1	-29.8	-26.2	-29.9
Brazeau D 1655	-26.8	-22.4	-22.3	-24.0	-29.9	-26.0	-28.3	-24.2	-32.1	-25.1	-29.4	-25.8	-29.3
Brazeau F	-25.6	-21.0	-21.8	-23.3	-28.2	-24.5	-28.2	-23.9	-30.1	-23.3	-26.4	-24.2	-26.8
Brazeau M 1654	-25.3	-20.3	-20.6	-23.4			-29.4	-23.1	-29.4	-22.7	-25.8	-23.2	-24.4
Brazeau M 1654	-25.3	-20.4	-20.9	-22.9	-27.2	-24.3	-28.2	-23.6	-29.4	-23.1	-26.1	-24.6	-26.3
Brazeau PA 1644	-18.9	-19.1	-18.7	-19.9			-29.1	-17.0	-25.6	-20.1		-21.4	-20.2
Brazeau PA 1644	-18.9	-19.4	-18.6	-20.1	-17.4	-22.0	-29.3	-17.1	-25.6	-20.6	-20.7	-22.0	-17.8
Brazeau Y 1658	-23.5	-20.2	-20.8	-23.5	-24.8	-21.7	-32.3	-19.9	-26.3	-21.9	-21.4	-22.3	-25.2
Cocil 924	-27.9	-24.9	-24.7	-27.5	-29.5	-28.4	-34.1	-25.3	-34.9	-26.7	-28.5	-26.9	-29.7
Cherhill 1574	-26.8	-23.2	-22.9	-25.0			-31.8	-24.2	-34.6	-23.6	-27.8	-25.6	-27.7
Cherhill 1574	-26.3	-22.5	-22.3	-24.7	-29.1	-26.1	-30.6	-23.6	-33.9	-24.9	-27.2	-25.5	-27.6
Chester 1439	-25.8	-20.7	-20.6	-22.9			-27.2	-21.3	-31.4	-22.9	-26.5	-23.1	-27.2
Chester 1439	-25.9	-20.8	-21.1	-23.1	-28.6	-23.9	-27.2	-21.6	-31.1	-23.5	-26.3	-23.4	-26.7
Cimarron del Bonita 1798	-27.2	-24.9	-24.4	-26.8	-29.0	-27.4	-35.9	-24.6	-32.6	-26.8	-27.7	-27.0	-28.8
Dunvegan 1466	-26.1	-23.0	-22.3	-25.6	-26.7	-26.4	-34.6	-23.1	-31.5	-24.5	-29.1	-24.9	-25.9
Foothills 12 1701	-25.9	-22.6	-22.3	-24.8	-26.5	-24.6	-33.0	-23.3	-31.3	-25.5	-26.1	-24.7	-26.2
Foothills 8 1704	-24.4	-20.8	-20.1	-23.2	-25.2	-22.9	-30.7	-21.4	-29.5	-23.0	-23.8	-23.0	-24.3
Fusilier 827	-26.9	-23.0	-23.8	-26.7	-27.5		-30.0	-22.8	-31.6	-25.5	-25.6	-25.7	
Fusilier 827	-27.0	-23.4	-23.9	-27.1	-27.7		-30.1	-23.2	-32.1	-25.9	-25.6	-26.0	

续表

井　号	3MC6	1c3DM CYC5	1t3DM CYC5	1T2DM CYC5	nC_7	MCYC6	1c2DM CYC5	25DM C6	24DM C6	223TM C5	TOL	1c4DM CYC6	nC_8
Fusilier 827	−26.9	−23.5	−24.0	−26.9	−27.8	−23.0	−29.9	−23.6	−32.2	−26.2	−26.2		
Glenevis 1571	−27.3	−24.0	−23.9	−26.9			−34.7	−26.8		−26.0		−23.6	−28.2
Glenevis 1571	−27.0	−24.7	−23.9	−27.6	−28.5	−25.3	−34.0	−24.5	−33.1	−26.4	−26.8	−25.1	−28.6
Home 34 1702	−26.3	−23.3	−23.1	−25.3	−27.0	−25.4	−33.4	−23.9	−30.5	−24.7	−26.5	−26.7	−26.7
Hutch 1376	−25.6	−22.5	−22.1	−24.5	−27.4	−25.9	−30.0	−23.2	−31.7	−24.9	−26.4	−25.3	−24.5
Loon 846	−26.2	−21.6	−21.4				−29.0	−22.9	−34.0	−23.7	−27.4	−24.4	−28.3
Loon 846	−26.3	−22.0	−22.2	−23.7	−29.5	−25.8	−28.2	−23.0	−33.0	−24.2	−27.5	−25.4	−26.8
Lousana 1585	−27.1	−23.1	−23.4	−24.7	−30.7	−26.5	−32.3	−23.9	−35.8	−25.1	−30.4	−27.1	−25.7
Manyberries 963	−23.2	−21.8	−20.2	−24.2	−24.6	−25.3	−32.8	−21.9	−30.4	−25.9	−25.8	−27.1	−24.3
Medicine River 893	−26.6	−23.9	−23.7	−26.3	−27.2	−23.6			−26.3			−26.2	−26.3
Medicine River 893	−25.7	−22.6	−23.0	−25.7	−25.9	−22.6	−33.3	−22.6	−31.1	−24.7	−24.5	−24.3	−25.5
Miracle 1 1703	−26.1	−22.8	−23.2	−25.0	−27.0	−24.8	−33.3	−23.5	−31.7	−25.2	−26.5	−25.5	−27.0
Moose Mtn 1840	−24.2	−21.6	−20.9	−24.5	−26.0	−24.9	−33.6	−21.7	−29.2	−25.4	−24.7	−25.4	−25.8
Moose Mtn 1840	−23.6	−22.0	−20.4	−23.6	−25.8	−24.6	−33.0	−21.4	−28.2	−24.7	−24.5	−25.8	−25.3
Moose Mtn 1841	−23.3	−20.9	−20.5	−24.2	−25.7	−24.4	−33.5	−21.1	−28.5	−24.3	−24.3	−25.9	−25.4
Otter 1154	−26.7	−22.0	−22.2	−24.2	−29.9	−26.3	−29.0	−23.5	−35.0	−24.4	−26.7	−25.3	−29.2
Plato 815	−25.8	−21.0	−21.4	−23.5	−27.4	−23.4	−28.2	−21.9	−31.0	−23.1	−26.1	−23.8	−21.9
Provost 1422	−26.2	−23.1	−23.2	−25.9	−26.9	−23.6	−32.2	−23.4	−31.9	−25.4		−24.5	−27.1
Rainbow 619	−24.1	−24.8	−21.0	−27.2	−28.8	−27.8	−38.1	−22.6	−30.9	−24.2	−28.8	−26.2	−28.7
Rainbow 619	−24.3	−25.2	−22.2	−27.5	−29.0	−28.0	−38.7	−22.3	−29.9	−26.4	−28.8	−25.3	−29.6
Rainbow 623	−24.7	−23.6	−21.5	−26.7	−28.4	−28.6	−38.9	−22.7	−30.0	−26.3	−29.3	−23.5	−29.7
Redwater 860	−26.4	−22.8	−22.8	−24.5	−29.9	−26.4	−29.5	−23.6	−34.9	−24.7	−28.5	−26.2	−26.0
Rycroft 926	−29.0	−26.2	−25.1	−28.3	−31.0	−29.0	−35.6	−25.9	−37.1	−27.9	−28.8	−28.4	−31.4
Rycroft 926	−28.8	−25.7	−25.3	−28.0	−30.8	−29.0	−35.1	−26.0	−37.0	−27.9	−28.9	−27.9	−31.4
S. Eureka 818	−26.5	−21.5	−21.6	−23.7	−28.0	−23.7	−29.5	−21.9	−31.0	−23.4	−26.3	−23.6	−26.8
S. Eureka 818	−26.5	−21.3	−21.9	−23.7	−27.9		−29.5	−22.6	−31.8	−23.7	−25.7	−22.8	−27.5
Sage Creek 1694	−25.5	−23.5	−22.4	−25.9	−25.5	−25.0	−35.3	−22.1	−29.4	−25.6	−23.9	−26.1	−25.8

续表

井　号	3MC6	1c3DM CYC5	1t3DM CYC5	1T2DM CYC5	nC_7	MCYC6	1c2DM CYC5	25DM C6	24DM C6	223TM C5	TOL	1c4DM CYC6	nC_8
Sage Creek 1694	−25.6	−22.7	−22.1	−26.1	−25.6	−25.3	−35.6	−22.4	−30.2	−26.7	−23.5	−25.8	−25.8
Sylvan Lake 886	−25.5	−22.5	−22.5	−25.4	−24.7		−35.2	−23.6	−33.9	−25.6	−24.8	−23.6	−26.7
Sylvan Lake 886	−25.2	−22.8	−22.5	−25.5	−26.4	−23.0	−33.4	−23.1	−31.6	−25.2	−24.9	−23.7	−26.0
Turner Valley 970	−24.1	−21.1	−21.5	−23.9	−25.6	−23.4	−32.2	−22.0	−29.6	−25.2	−24.8	−24.6	−26.0
Turner Valley 970	−24.1	−21.3	−21.0	−24.1	−25.2	−22.8	−31.0	−21.8	−31.1	−23.9	−24.4	−23.3	−25.6
Virginian Hills 1351	−25.3	−21.2	−21.3	−23.6			−31.1	−24.2	−32.8	−24.5	−26.6	−24.3	−28.3
Virginian Hills 1351	−25.4	−21.8	−21.7	−24.2	−28.1	−27.0	−30.2	−24.4	−32.8	−24.5	−27.0	−25.6	−27.9
WainWright 904	−25.8	−23.9	−23.3	−26.8	−26.5	−24.3	−33.7	−23.1	−31.3	−25.1	−24.5	−24.6	−26.8
Wellensden Gr. 943	−26.3	−21.5	−21.6	−23.5	−27.9	−22.5	−29.9	−22.1	−31.2	−23.7	−25.8	−23.2	−27.5
Wembley 930	−28.9	−25.7	−25.7	−28.4	−30.8	−29.0	−34.3	−25.9	−35.7	−28.5	−30.6	−27.7	−29.9
Zama 807	−24.8	−23.2	−21.2	−26.3	−28.8	−27.3	−39.1	−21.9	−26.8	−26.0	−28.9	−23.6	−28.3

在任何一个油样中不同化合物的稳定碳同位素比值有一个宽的范围（图5−11和表5−5），例如，Rycroft原油（图5−11j）$\delta^{13}C_x$值的变化从21.7‰至37.1‰或范围超过15‰，通常对任何一个油样最大值和最小值之间的差平均约12‰（表5−5），表中某些油样如Blueberry、Bonanza、Brazeau PA、Brazeau Y、Rainbow（623和919）、Rycroft、Sage Creek和Zama $\delta^{13}C_x$值的范围大于20‰，Bonanza原油有一次分析结果因甲苯的$\delta^{13}C$值异常轻（50.6‰），而使$\delta^{13}C_x$值的范围大于25.9‰，是应该被忽视的。

图5−13是表5−5中42个油样66次分析的单体烃化合物$\delta^{13}C$值变化的几个有代表性的例子。由图可见，nC_7与相对应的结构具7个碳原子的甲苯和甲基环己烷相比，在各个油样中始终显示是耗损^{13}C而$\delta^{13}C$值较轻，只有油样Brazeau River PA和Y是例外，它们的$\delta^{13}C_{nC_7}$相对富集^{13}C而重于$\delta^{13}C_{甲苯}$和$\delta^{13}C_{甲基环己烷}$，这些油样受影响，所有汽油馏分化合物的同位素比值飘移为较重的值，如前所述，似乎正构烷烃受影响远强于异构、环烷或芳香烃，Rooney（1995）（表5−4）报道了类似的结果。

环戊烷与环己烷有类似的系统的同位素比值的偏移，环戊烷相对富集^{13}C而较重，可高达5‰。有趣的是，1,t,3−和1,t,2−两个二甲基取代的环戊烷相对于另两个1,1−和1,c,2−二甲基取代的环戊烷富集^{13}C，而$\delta^{13}C$值较重，1,1−二甲基环戊烷和1,c,2−二甲基环戊烷两者都富集^{12}C，而相对于前者轻约5‰（图5−13），如前所述，对环戊烷仍有某些不能确定期待的同位素值，它们之间的区别尚不清楚。

两个甲基取代的异构链烷烃也存在同位素值的区别，在本例中，2,5−二甲基己烷是最

富 ¹³C 的，而其异构体 2,4− 二甲基己烷是最耗 ¹³C 的，2,3− 二甲基戊烷的同位素值常常重于 2,2− 二甲基丁烷（图 5−13），这种趋势可能不完全因成熟度而引起，似乎受生成汽油馏分烃源岩的影响，当然，去解决这些问题是需要作进一步工作的。

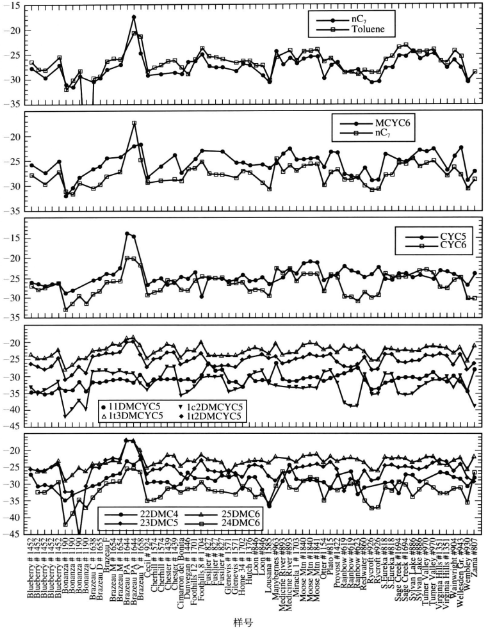


图 5−13　42 个油样 66 次分析的单体烃化合物 δ¹³C 值变化的几个有代表性的例子（引自 Whiticar 等，1999）

图 5−14 是用本研究加拿大西部不同地理位置原油同位素谱进行油—油对比的四个例

子，a、b、c 对比油样间具相似性，d 油样间无相似性。对比 Welleesden Green（943 号）与 Plato（815 号）和 S.Eurka（818 号）原油（图 5–14a），前者源自上白垩统 Secound White Speckle 页岩，原先怀疑 S.Eurka 原油的烃源岩是 Mississippian Exshaw 页岩，事实上此原油储集在上白垩统储层中，基于它的同位素与 Secound White Speckle 页岩相似，现在有理由建议 S.Eurka 原油源自上白垩统而不是 Exshaw 页岩，后面聚类分析结果也证实了这个建议。

对比 Rainbow（619 和 623）和 Zama（807）原油（图 5–14b），显示这三个原油有很好的轻烃单体烃同位素谱的可对比性。Creaney 等（1994）报道 Rainbow 和 Zama 原油之间的生物标志物有显著的差异，前者富含断藿烷。单体烃稳定碳同位素和生物标志物分析结果一致认为烃源岩是中泥盆统 Keg River 层，各种参数强调为超盐度、缺氧至闭塞的沉积环境，结合生物标志物似乎建议为轻与较重原油的混源油。图 5–14c 对比了产自侏罗系 Doig 层的 Bonanza、Cecil 和 Wembley 油样，虽然它们的单体烃稳定碳同位素谱之间有较大的差异，但显示有相似的分布模式，与产自 Mississippian 系 Exshaw 页岩的 Dunvegan 油样相比也有相似的分布模式，尽管油样储层的地理位置相近（图 5–10），Dunvegan 油样的同位素谱与源自 Doig 层原油有较大的差别，可能归因于两烃源岩层 Doig 和 Exshaw 之间的差别。图 5–14d 显示了三个同位素谱显然不同的油样，这说明它们可能是不同源的，Bonanza 油样的烃源岩是侏罗系 Doig 层，Fusilier 油样的烃源岩是上泥盆统至 Mississippian 系的 Bakken 层，Chester 的烃源岩是上泥盆统的 Wabamun B 层。

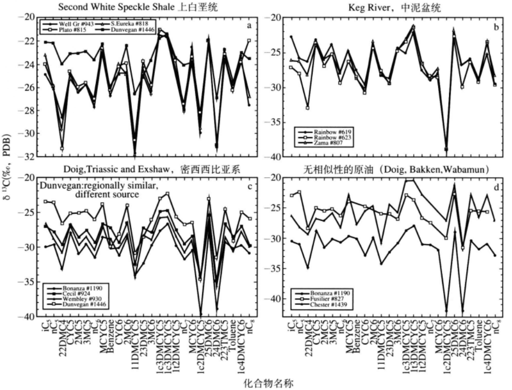


图 5–14　用同位素谱进行油—油对比的例子

a、b、c—对比油样间具相似性；d—油样间无相似性（引自 Whiticar 等 1999）

2）用 CSIO/ 聚类分析进行油源对比

油样的聚类分析采用 ALWGM（Average Linkage Within Groups Method）法。Many berries（963）由于生物降解严重而没有足够的汽油馏分作同位素分析，故此油样未包括在聚类统计分析中。图 5–15 的右边是谱系聚类分析的树状图，左边为重覆分析样的置信水平、样品在地理位置上的相近程度和样品在 CSIC 及地质上的相关关系。首先重复分析的油样彼此都形成完美的一对，证明油样轻馏分的单体烃同位素分析有很好的重复性，该结果指出能用这套数据可靠地进行原油同位素的对比研究。 其次要找出同位素数据聚类分析的第一级，即将原油分组为族或某些其他的相关关系，包括烃源岩、时代和地理位置。样品在地理位置上的相近程度和样品在 CSIC 及地质上的相关关系列于图的左边，左边的图可与右边的图直接进行对比，很有趣的是两者之间有很高的可对比程度。

需要注意的是 CSIC 分类和聚类分析是基于原油的汽油馏分，这样，此技术可能不宜用来辨认来自两个烃源岩的原油。

聚类分析结果讨论如下：

油源对比前人已做过大量的工作（Deroo 等，1977；Creancy 等，1994；Allan 和 Creaney，1991；Brooks 等，1988，1989；Osadetz 等，1991，1992；Riediger，1990，1991；Riediger 等，1989，1990a,b），本研究是在前人研究工作的基础上进行的。

全部油样 CSIS/ 地质的聚类分析成果，简明地用字母 A 至 F 来表示，如图 5–10 和图 5–15 所示。

A 类，从 Alberta 北部开始有两个 Rainbow（619、623）和 Zama 原油被聚为 A 类，它们均源自中泥盆统 Keg River 层（Clark 和 Philp, 1989），Hutch 原油与 Zama 和 Rainbow 邻近，但未聚在一起，这个结果并不奇怪，因为相信 Hutch 原油源自上泥盆统的 Duvernay 层烃源岩。

B 类，沿着加拿大西部沉积盆地（WCSB）的西部边缘向南，可看到三个中侏罗统 Doig 层的油样 Cecil、Bonanza 和 Wembley，彼此很好地聚在一起（图 5–10），Creaney 和 Allan（1990）曾提出这些原油的烃源岩是海相、Ⅱ型干酪根的、易生油的 Anisian 层。虽然 Rycroft 原油的油源为未知，但其地理位置邻近 Wembley 和 Bonanza，基于这些原油的同位素信息（图 5–11g），对 Rycroft 原油有一个引人侧目的大胆的联想，它们的烃源岩是侏罗系 Doig 层（图 5–15）。Fowler 等（1989）据生物标志化合物曾建议 Rycroft 的烃源岩可能是下侏罗统的 Nordegg 层，如同 Virginia Hills 和 Cherhill 原油（Fowler 等 ,1989），然而关于 Nordegg 层的作用和排烃史尚有相当大的争论。

在 WCSB 西部边缘邻近 Cocil 的 Blueberry 原油也是有兴趣去注意的，它在年代上被认为是 Mississippian 阶，然而聚类非常靠近侏罗纪原油的区域（即 B 类的 Bonanza、Cecil、Wembley 和 Rycroft 原油），建议中侏罗统 Doig 层有产生 Blueberry 原油潜在的影响。

C 类，Dunvegan 原油也在此区域（图 5–10），尽管它离 Bonanza 和 Rycroft 原油不远，但其同位素信息差别是很大的（表 5–5），反映了这样一个事实，Dunvegan 原油是源自 Mississippian Exshaw 页岩，其他原油源自侏罗系 Doig 烃源岩（Webster,1984），从图 5–15 看，Dunvegan 原油非常靠近 Home、Medicine River、Sylvan Lake、Wainwright 和 Provost 原油，被聚为 C 类，所有这些原油的烃源岩为 Mississippian Exshaw 页岩。

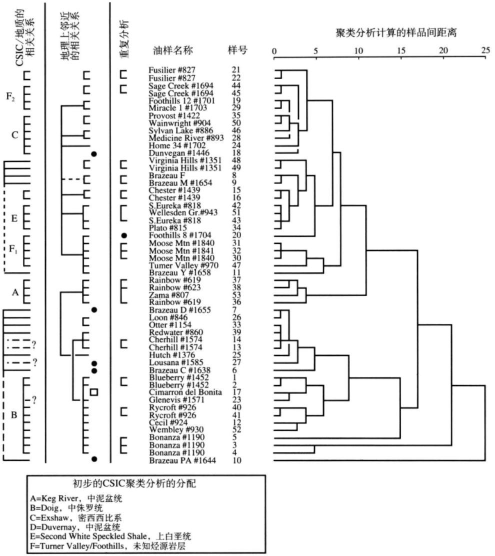


图 5-15　谱系聚集分析的系统树（右边）与重覆分析样的置信水平、样品在地理上的相近程度和 CSIC/ 地质上相关关系（左边）

●单个的油样与所期待的对比不符，□指 Williston 盆地油样 Cimarron del Bonita 没有找到可对比的样品（引自 Whiticar 等，1999）

D 类，自 Doig 原油（B 类）向东约 200km 有 Otter 和 Loon 原油（图 5-10），这些原油的单体烃稳定碳同位素谱聚类分析接近，被分为 D 类，这是被预期的，由于它们有一共同的上泥盆统 Duvernay 烃源岩（Stoakes 和 Creaney,1984）。如前所述，Hutch 油样也是源自 Duvernay 烃源岩，在图 5-15 可见聚类与 Otter 和 Loon 原油靠得很近。Brazeau River 原油（C、D、F、M、PA 和 Y）都是 Nisku 原油，其烃源岩疑是 Duvernay。Redwater 和 BrazeauC、D 原油的轻烃同位素指纹与 Otter、Loon、Cherhill、Hutch 和 Lousana 原油相聚，为此，建议前者也源自 Duvernay 烃源岩。此外，Vigìnia Hills 原油与 BrazeauF 和 M 油样

相聚（图 5–15），这些油也疑是源自 Duvernay 烃源岩。由于 TSR 作用，Brazeau River PA 和 Y 原油的同位素讯息被严重蚀变，使 6 个被分析原油的同位素指纹的相聚性很差（图 5–11g，表 5–5），Brazeau River PA 原油与本研究 41 个原油和凝析油样相聚在最遥远处。尽管受成熟和 TSR 作用，那些受影响较小的 Brazeau 油样依然被聚为两个组（图 5–15），① Brazeau M 和 F 与 Virginia Hills 原油被聚为 D_1 组，② Brazeau C 和 D 与 Loon、Otter、Redwater、Hutch 和 Lousana 原油聚为 D_2 组。

在 WCSB 中心区域有两个认为烃源岩是 Mississippian Exshaw 的原油，名叫 Cherhill（1574）和 Glenevis（1571），尽管它们地理位置相近，但没有被轻烃单体烃同位素谱聚在一起（图 5–15）。聚类分析表明 Cherhill 更多反映的是 Duvernay 烃源岩的同位素讯息，该原油与附近其他原油相聚较差，而有侏罗系的同位素特征超过 Mississippian 阶的特征，如前所讨论，下侏罗统 Nordegg 层被怀疑是 Cherhill 的烃源岩，但是本研究认为 Mississippian 阶 Exshaw 页岩是该原油原始的烃源岩。

E 类，Wellesden Green 和 Plato 原油均被认为源自白垩系 Second White Speckled 页岩（Leckie 等，1990），虽然这些原油相距约 750km（图 5–10），但在图 5–15 上互相相聚邻近。此外，South Eureka 原油储集在 Plato 原油北方 100km 处，它也与 Wellesden Green 和 Plato 原油相聚很好，一起被划为图 5–15 的 E 类。后两个原油 Macauley（1984）等定为源自 Saskatchewan 层，但在此区域该潜在烃源岩层即薄且成熟度低，基于轻烃单体烃同位素谱聚类分析将它们与其他上白垩统原油聚在一起，现在有理由建议 South Eureka 原油的烃源岩也是上白垩统页岩，由于邻近 South Eureka 原油储层的 Second White Speckled 页岩成熟度低，看来此油可能经过长距离的运移。

Medicine River 和 Sylvan Lake 在地理位置上邻近 Wellesden Green 原油（图 5–10），虽然这些油储集在侏罗系和白垩系，它们的烃源岩被怀疑是 Mississippian Exshaw 页岩。由图 5–15 可见，Medicine River 和 Sylvan Lake 与更向东的 Wainwright 和 Provost 原油聚在一起为 C 类，它们的烃源岩都为 Mississippian Exshaw 页岩。

Lousana 原油在 Sylvan Lake 原油东面 200km（图 5–10），它的同位素谱与 Medicine River 和 Sylvan Lake 原油不一致（表 5–5），如前所述，Lousana 原油与 Nisku 型原油或烃源岩为上泥盆统的 D_2 类原油很相似。

F 类，卡而加里（Calgary）市西南有一套与 Turner Valley 有关的原油，包括在这个组内的原油有：Miracle、Foothills 8、12、Turner Valley、Chester 和 Home，因为有相似的构造和储层层位，Moose Mountain 原油也是这个组的一部分（图 5–10）。

Chester 原油在轻烃稳定碳同位素谱聚类分析中似乎没有与任何一个其他 Turner Vally 的原油相关联（图 5–15），这可能反映它的烃源岩是上泥盆统 Wabamun B 组的原油。而 Turney Valley 类型原油是储集在上 Mississippian 组，Foothill 8、Moose Mountain 1840、1841 和 Turney Valley 都很紧密地聚在一起，被划为 F_1 类（图 5–15），Miracle 和 Foothills 12 与地表油苗 Sage Creek 聚在一起，被划为 F_2 类。目前还不清楚为什么有这么两组原油，这也代表我们不能确定它们的烃源岩层。

在 Alberta 南部，Cimarron del Banita 原油似乎不能与 WCSB 西南部任一个原油相关联，例如 Turner Valley 或 Chester 原油，它的同位素讯息可能建议其烃源岩为 Mississippian 阶，但这仅是一个推测，该原油在图 5–15 上标有符号“□”。Manyberries 原油已严重降解无法测定其汽油馏分的同位素值，故没有列入聚类分析中。

最后，Fusilier 原油有一个十分不同的轻烃馏分的同位素谱（图 5-11h），它与在此研究的任何一个其他的原油都不能很好地聚在一起，这可能的解释是 Fusilier 原油源自晚 Mississippian Bakkan 页岩（Webster，1984 等）。

6. 结论

用原油汽油馏分的单体烃同位素讯息，为油—油对比、油源对比提供了一个鉴别的指纹技术，现在有可能精确地用 GC 鉴定汽油馏分的分子和测定其稳定碳同位素组成。鉴于在油—岩之间对比时，分子比值有时提供含糊的讯息，稳定碳同位素讯息显得是一个更有力的诊断工具，它提供了一个重要的、附加的地球化学对比途径，虽然，这些同位素讯息不能被单独使用。本研究已能通过烃源岩单元的相似性去对比原油，在某些情况下原油间相距甚远。我们已提出那些通常在文献中被报道的关于原油油源的替代方案。

本次研究工作表明，不仅测定原油族组成或汽油馏分正构烷烃的同位素比值是重要的，而且在 C_5—C_8 范围的支链烷烃、环烷烃和芳香烃也是重要的，在许多情况下，非直链的烃类含有更多的诊断数据的结构。

单个烃类化合物的同位素比值之间有很清楚的相关关系，虽然在现阶段其先质和形成的历史尚不清楚，同位素谱系图为直观地对比原油提供了一个方便的方法，谱系聚类分析允许在处理汽油馏分单体烃同位素比值的信息时有较少的主观影响。

二、国内应用实例

1. 中国几个盆地原油轻烃单体烃同位素值的分布特征

张文正等（1993, 1997）研究了中国鄂尔多斯、四川、塔里木等盆地原油及凝析油的轻烃单体烃稳定碳同位素分布，多年的研究表明，鄂尔多斯盆地西缘上古生界凝析油源自石炭—二叠纪煤系地层，中生界三叠—侏罗系原油源自三叠系延长统湖相混合型烃源岩，而外围河套盆地渐新统和下白垩统原油分别源自同时代的混合型生油岩。

图 5-16 是鄂尔多斯盆地中—古生界原油和凝析油的轻烃单体烃同位素分布图。由图可见，同一油样 C_4—C_8 轻烃单体烃分子之间的稳定碳同位素值差异十分显著，$\delta^{13}C$ 的差值可达 6‰左右。阳 21 井、元 8-8 井为源自三叠—侏罗系的湖相原油，它们与盆地中源自石炭—二叠系煤系凝析油样（色 1 井、任 4 井、镇川 11 井和神 1 井）的轻烃单体烃稳定碳同位素值的分布明显不同，阳 21 井、元 8-8 井湖相原油的 $\delta^{13}C$ 值较轻，大部分化合物分布于 −30‰ ~ −34‰之间，而石炭—二叠系煤系凝析油样的 $\delta^{13}C$ 值都较重，其中处于成熟阶段的色 1 井、任 4 井油样的大部分化合物分布于 −20‰ ~ −25‰之间，处于过成熟阶段的镇川 11 井和神 1 井煤系凝析油样随成熟度变化而轻烃单体烃化合物的 $\delta^{13}C$ 值发生了变化，更富集 ^{13}C，大部分化合物分布于 −19‰ ~ −22‰之间。

图 5-17 是塔里木、吐哈和四川盆地等一些原油和凝析油的轻烃单体烃同位素分布图。由图可见，塔里木盆地雅克拉沙参 2 井轻烃单体烃稳定碳同位素值分布的显著特点是富集 ^{12}C，轻烃的 $\delta^{13}C$ 值在 −29‰ ~ −32‰之间，而塔西南柯 9 井凝析油的轻烃单体烃稳定碳同位素值分布则明显富集 ^{13}C 而较重，$\delta^{13}C$ 值在 −23‰ ~ −28‰之间，但它们 nC_4—nC_8 的 $\delta^{13}C$ 值都呈明显变负的趋势，从沙参 2 井原油碳同位素特征看，其成因不属煤成油，此外，沙参 2 井伴生气与原油具相同的成因特征（沈平，1991），故不属混合成因，沙参 2 井原油为高成熟阶段的非煤系烃源岩的产物。

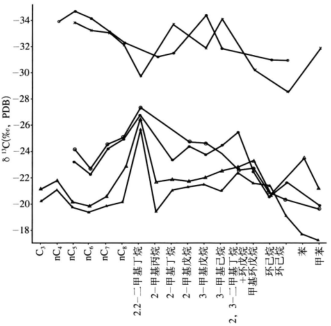


图 5-16　鄂尔多斯盆地中—古生界原油和凝析油的轻烃单体烃同位素分布图（引自张文正等，1993）

○元 8-8 井原油（J）；× 阳 21 井原油（$T_3y_{长8}$）；△神 1 井凝析油（P_1）；

⊙色 1 井凝析油（P_1）；●任 4 井凝析油（P_1）；▲镇川 11 井凝析油（P_1）

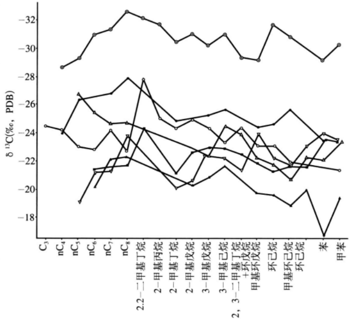


图 5-17　塔里木、吐哈和四川盆地一些原油和凝析油的轻烃单体烃同位素分布图（引自张文正等，1993）

⊙沙参 2 井原油（O）；●柯 9 井凝析油；○七克台原油（J）；▽角 47 井凝析油；

△中 2 井凝析油（T）；▲中 29 井凝析油（T）；■板深 20 井凝析油（E）

七克台轻质油位于吐鲁番—哈密盆地，源自煤系地层，它的轻烃单体烃稳定碳同位素值分布在整体上富集 ^{13}C，$\delta^{13}C$ 值在 −22‰～ −25‰之间。

图 5−17 中的中 2 井和中 29 井凝析油（T_3x_2）位于四川盆地中坝地区，角 47 井香六段凝析油位于八角场地区，中 29 井最富集 ^{13}C，$\delta^{13}C$ 值主要分布在 −19‰～ −22.5‰，从轻烃中环烷烃和芳香烃的碳同位素组成，与鄂尔多斯盆地石炭—二叠系煤成油相比，可以清楚地看出，中 2 井、中 29 井和角 47 井凝析油均属煤成油，其中轻烃单体和正构烷烃系列分子碳同位素值差异的原因需结合实际地质情况分析研究。

图 5−17 中大港油田的板深 20 井凝析油产自东部黄骅坳陷，该油样的轻烃单体烃碳同位素值均具富集 ^{13}C 的特征，$\delta^{13}C$ 值主要分布在 −20‰～ −23‰之间，苯和甲苯的值很接近，相对富集 ^{12}C，与鄂尔多斯盆地等典型成因原油的对比可以判断，板深 20 井凝析油是源自腐殖型母质的煤成油，且已达较高的成熟度。

张文正等（1993）报道的主要认识有三点：①原油成因决定其轻烃单体烃稳定碳同位素的特征和分布模式。“煤成油”整体上具富 ^{13}C 的特征，正构烷烃系列分子碳同位素往往呈“┘┌”、“┌”或“/”分布，苯和甲苯的 $\delta^{13}C$ 值均大于 −24‰；“非煤系原油”整体上具富 ^{12}C 的特征，苯、甲苯和环烷烃类的 $\delta^{13}C$ 值均小于 −29‰，正构烷烃系列分子碳同位素大都呈“—”形稳定分布，当成熟度较高或混源时，也会呈弱“/”或“┌”分布。上述特征可用于油源对比、混源判别和成因分类。②成熟动力学分馏效应影响着碳同位素组成特征，但不同分子的分馏效应强弱不等。正、异构链烷烃的碳同位素成熟分馏效应要强一些，环烷烃和芳香烃分子则较为稳定，正构烷烃系列随着碳数增加碳同位素分馏效应变弱。这样，环烷烃、芳香烃等单分子碳同位素组成可作为原油对比的有效指标，而低碳数正、异构烷烃碳同位素组成、不同结构烃分子碳同位素分配关系，以及正构烷烃碳同位素分布模式等，可作为判断原油成熟度的指标。③干酪根内各种结构侧链（支链）之间碳同位素呈一定的有序分布，这主要表现在同成因原油中不同结构轻烃分子和同结构不同碳数烃分子之间的碳同位素分配具有一定的规律性，但成熟度等因素也可对此有影响。

2. 几个不同沉积环境原油的轻烃单体烃同位素值的分布

六个原油样品分别为：烃源岩是煤系地层的焉耆盆地宝 1 井原油（三工河组 2192 ～ 2272m，密度为 0.7972g/cm³，富含三环二萜烷）和东海西湖凹陷西侧边缘平湖油气田的平湖 4 井（产层为 2778.5 ～ 2786.7m 的花港组，样品密度为 0.781g/cm³）的轻质油；烃源岩为塔里木盆地下古生界的海相原油沙 96 井（5700 ～ 5784m, O_1）、塔中 10 井（4227 ～ 4234m,C_{III}）；烃源岩是江汉盆地盐湖相的广 33 井（1829m, E_2q_1）和河南安棚地区安 1201 井（3046.0 ～ 3054.4m, 核三段）凝析油。

图 5−18 是这六个油样分别为三种不同沉积环境原油的轻烃单体烃同位素值的分布，宝 1 井和平湖 4 井油样的轻烃单体烃稳定碳同位素值分布在整体上富集 ^{13}C，$\delta^{13}C$ 值约在 −20‰～ −25‰之间，甲苯为 −25.65‰～ −25.38‰，它们比其他两种沉积环境的油样的稳定碳同位素值均重，唯有 2,3− 二甲基戊烷反而较轻（为 −32.04‰～ −33.57‰），其原因尚待研究。

塔里木盆地下古生界的海相原油沙 96 井、塔中 10 井油样，其烃源岩的干酪根类型应为Ⅰ、Ⅱ型，它们的轻烃单体烃稳定碳同位素值分布在整体上富集 ^{12}C，它们比其他两种沉积环境的油样的稳定碳同位素值均轻，唯有 2,3− 二甲基戊烷反而较重，沙 96 井油样为 −29.08‰，其原因不详。

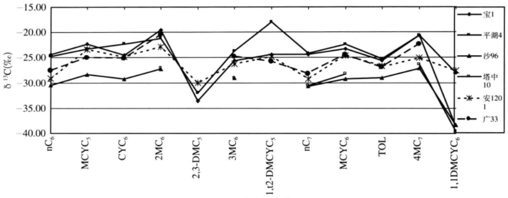


图 5-18　几个不同沉积环境原油的轻烃单体烃同位素值的分布

烃源岩是江汉盆地盐湖相的广 33 井和河南安 1201 井的凝析油，它们的轻烃单体烃稳定碳同位素值分布在整体上介于上述两者之间，约在 −23‰～−28‰之间，甲苯为 −27.00‰～−26.75‰。

第三节　六个香精油和原油中单萜类单体化合物稳定碳同位素组成

单萜类化合物是精油的主要成分，已有几百年的研究历史，出版的相关专著众多，Nicholas,H.J.（1967）、龙康候等（1984）对广泛分布于植物、昆虫及微生物等生物体中这一大类化合物作了详细的介绍，丛浦珠、李笋玉（2003）汇总、整理了近 40 年的文献资料，对天然有机化合物（包括单萜类）的质谱学，做了详尽的汇编，由于它们是 C_{10} 的化合物，易挥发损失，且单萜烷类的骨架比较简单，其生源演化途径可能比分子量较重的三环二萜、五环三萜和甾类生物标志化合物复杂得多，它们在地球化学研究中的重要性不如目前常用的生物标志化合物，故目前单萜烷类在地球化学研究中鲜见报道，但烃源岩中自然界众多的单萜类化合物的输入是客观存在的，不应不予以研究。笔者分析了八种精油（薄荷油、橘子皮油、桂花油、玫瑰油、杂樟油、牡丹油、松节油、香柏油），选择松节油进行了加氢以获得部分单萜烷类化合物，测得它们的保留位置和质谱图，为进一步研究原油或抽提物轻馏分中单萜烷类化合物的地球化学意义做一些基础性工作。

一、样品与实验

1. 样品

精油八个：薄荷油、橘子油、杂樟油、香柏油、牡丹油、桂花油、玫瑰油为工业纯，松节油是分析纯。原油样品取自 CNPC 油气地球化学重点实验室原油样品库。

2. 实验

1）单体化合物稳定碳同位素组成 GC-IRMS 分析测定

英国 GV 公司产品 IsoPrime 仪，氧化炉接口温度 350℃、炉温 850℃。色谱为 Agilent6890N 型，采用 HP PONA 柱（50m × 0.2mm × 0.5μm），初始炉温 35 ℃恒温 3min 后，以 10 ℃ /

min 升至 45℃恒温 10min, 再以 1℃ /min 升至 60℃恒温 15min，然后以 1.9℃ /min 升温至 160℃，最后用 6℃ /min 升至 300℃。全油进样，汽化室为 220℃。购自 GV 公司四种标样 [葵烷（−28.61‰）；正十一烷（−26.70‰）；正十二烷（−28.63‰）；葵酸甲酯（−30.47‰）]，五次分析的记录四种标样的标准偏差为 0.05‰ ~ 0.13‰ 。

2）GC/MS 分析

Agilent5975MSD，所用色谱仪与稳定碳同位素测定相同，为 Agilent6890N 型，也采用 HP PONA 柱（50m × 0.2mm × 0.5μm），配有“PTV”进样器、“反吹”、G3180B“微流控”装置和“FID”检测器。采用“PTV—反吹”法（肖廷荣等，2001），全油一次进样，用“微流控”装置控制在分析柱的末端分流，按一定的分流比，一部分进入 FID 检测器，另一部分进入 MSD 检测器，同时获得保留时间几乎相同的色谱和色质全扫描检测结果，5975MSD 配有 Nist 5.0 谱库（有 190825 张谱图）。

二、六种精油中单萜类化合物的稳定碳同位素值

由于精油比原油的馏程窄，化合物个数少得多，所以在 GC、GC—MS 和 GC—IRMS 分析时使用了相同的色谱仪和色谱柱，因而获得的 TIC、GC 和单体化合物稳定碳同位素分析气相色谱图中化合物谱峰的分布是相似的。因此，我们先用 TIC 图上谱峰的质谱图对化合物进行推测定性，然后根据单体烃稳定碳同位素色谱图上的对应峰确定其稳定碳同位素值。图 5−19 是薄荷油、橘子油、杂樟油和松节油的单体烃稳定碳同位素色谱图，峰号是同位素峰的编号。表 5−6 是六种精油中单萜类化合物的推测定性和稳定碳同位素组成值表。化合物推测定性主要依据 Nist05 质谱库，并参考文献资料（Wang Peirong 等，2007；龙康候等，1984；丛浦珠，李笋玉，2003），化合物名称尽可能采用俗名。分析中对每个精油的稳定碳同位素值均测定两次，表 5−6 所列数值是两次测定的平均值。松节油中 α − 蒎稀的含量高达约 77%，为准确测定其同位素组成分析时减少了进样量，图 5−19 中松节油色谱图中的小图是大量减少进样浓度后，测定可靠的 α − 蒎稀稳定碳同位素值时的色谱图，也同样重复分析一次。杂樟油中 β − 芳樟醇（3 号峰）含量高达约 65%，谱图中为打顶峰，测定值不可靠而未列入表 5−6 中。加氢松节油中单萜烃类化合物的稳定碳同位素值列于表 5−7，它们的化合物结构示意图等见有关参考文献（王培荣等，2007）。

表 5−6　六种精油中单萜类化合物的推测定性和稳定碳同位素值表

油样名称	GC/MS 保留时间（min）	对应同位素分析峰号	对应结构示意图编号	化合物名称	$\delta^{13}C$*（‰）	定性依据
薄荷油	80.228		A	1R−à−Pinene α − 蒎稀		945,948
	85.286		C	Sabinene 桧烯		886,947
	85.858		B	β −Pinene β − 蒎稀		922,924
	92.306	2	D	Limonene 柠檬烯	−28.22	928,929
	104.268	3	I	Menthone 薄荷酮 或 trans−Menthone 反式薄荷酮	−28.00	938,953
	105.011	4	I	Menthone 薄荷酮 或 trans−Menthone 反式薄荷酮	−30.01	940,941
	105.588	5	N	Methol 薄荷醇 或 Isomenthol 异薄荷醇	−28.84	934,937

续表

油样名称	GC/MS保留时间(min)	对应同位素分析峰号	对应结构示意图编号	化合物名称	$\delta^{13}C$*(‰)	定性依据
薄荷油	106.834	6	O	Menthan−1−ol 薄荷烷 −1− 醇 或 trans−menthan−1−ol 反式薄荷烷 −1− 醇	−29.70	955,959
	107.463		N	Menthol 薄荷醇 或 Isomenthol 异薄荷醇	−28.84	912,917
	107.707	7	Q	α −Terpineol α − 松油醇	−28.58	843,852
	110.967	8		Unknown 未知物	−25.95	
	111.318	9	J	Pulegone 番薄荷酮	−34.08	817,846
	112.336	10	K	Perperitone 辣薄荷酮	−28.43	925,927
	113.161		X	cis or trans−Citral 顺 或 反 − 柠檬醛		901,937
	116.227	11	R	Isomenthol−acetate 异薄荷醇 − 乙酸酯	−30.07	960,965
橘子油	80.236		A	1R−à−Pinene α − 蒎稀		941,945
	85.298		E	β −Phellandrene β − 水芹烯		822,903
	85.869		B	β −Pinene β − 蒎稀		906,931
	87.185	1		Octanal 辛醛	−29.55	942,959
	87.475	2	V	β −Myrcene β − 香叶烯	−26.56	906,906
	92.749	3	D	Limonene 柠檬烯	−28.18	926,926
	98.785	4	Z	β −Linalool β − 芳樟醇	−27.34	867,868
	108.152	5	W	Decanal 癸醛	−30.10	924,934
	110.877	6	X	cis or trans−Citral 顺 或 反 − 柠檬醛	−27.48	834,840
杂樟油	92.107	1	M	1，8−Cineole 1，8− 桉油精	−27.06	952,954
	96.312	2		α −Methyl− α −[4−methyl−3−pentenyl]−oxiranemethanol	−28.67	905,905
	99.825	3	Z	β −Linalool β − 芳樟醇		898,898
	103.297	4	H	Camphor 樟脑	−26.64	979,980
	106.563	5	AB	3,7−Octadiene−2,6−diol，2,6−dimethyl−2,6− 二甲基 −3,7− 辛二烯 −2,6− 二醇	−28.62	873,893
	106.69	6	P	Terpinen−4−ol；松油烯 −4− 醇	−29.42	901,920
	107.678	7	Q	α −Terpineol α − 松油醇	−27.07	935,937
	112.298	8		2,6−Octadien−1−ol，3,7−dimethyl−，(Z) −3,7− 二甲基 −2,6− 辛二烯 + 醇	−27.95	873,875
	113.284	9	AC	1,7−Octadiene−3,6−diol，2,6−dimethyl−2,6− 二甲基 −1,7− 辛二烯 −2,6− 二醇	−28.01	881,952
	115.318	10	U	5−（2−propenyl）−1,3−Benzodioxole 5−（2− 丙烯基）−1,3− 苯并二恶茂	−26.26	958,958
香柏油	80.316	1	A	1R−à−Pinene α − 蒎稀	−27.36	939,940
	92.169	2	D	Limonene 柠檬烯	−27.92	909,913
	107.421	3	Q	à−Terpineol α − 松油醇	−28.22	932,941

续表

油样名称	GC/MS保留时间(min)	对应同位素分析峰号	对应结构示意图编号	化合物名称	$\delta^{13}C$*(‰)	定性依据
松节油	81.47	1	A	1R–à–Pinene α－蒎稀	−28.16	951,953
	82.505	2	F	Camphene 莰烯	−27.32	941,954
	86.313	3	B	β－Pinene β－蒎稀	−30.09	932,933
	87.566	4	V	β－Myrcene 香叶烯	−27.51	917,917
	90.236	5	L	1,4–Cineol 1,4–桉树脑	−30.94	913,930
	91.092	6	S	m or o–Cymene 百里香素	−28.26	926,932
	98.494	7	G	Terpinolene 异松油烯		931,931
牡丹油	99.088	10	Z	β－Linalool β－芳樟醇		896,896
	103.746	11	T	Benzyl acetate 苯基乙酸酯	−28.39	964,964
	107.555	13	Q	à–Terpineol α－松油醇	−26.88	925,932
	110.234	15	AA	Citronellol 香茅醇	−28.37	936,937

＊代表为样品两次分析的平均值；定性依据数值是用 Nist 5.0 质谱库检索的 Mat 和 Rmat 值，值达 1000 时代表质谱库中谱库与被检索的质谱图百分之百吻合。

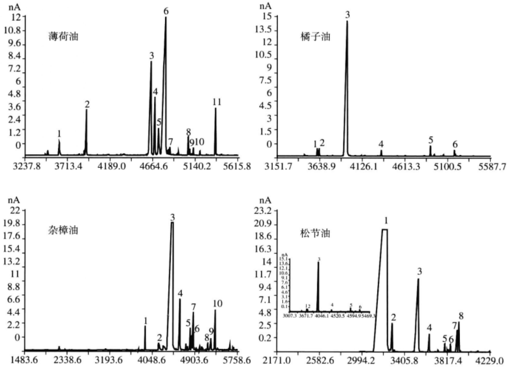


图 5–19 四种精油中单萜类化合物的稳定碳同位素的气相色谱图

三、地球化学意义的讨论

（1）所分析的六种香精油都是天然产物。从它们的名字就可知道，这些香精油的生源都是陆生高等植物。经分析，其中薄荷油和橘子油主要由单萜类化合物组成，另四种香精油主要由单萜类和倍半萜类化合物组成（表5–6）。从它们的稳定碳同位素组成的分析数据看，各种香精油无论其组成中的主要化合物是什么，各种单萜类的单体化合物的 $\delta^{13}C$ 值均分布在 −34‰至 −26‰之间，多数化合物的 $\delta^{13}C$ 值为 −29‰至 −27‰，数据相当集中。同时，不同香精油中的同一种单萜化合物也具有相近的稳定碳同位素组成，如D– 柠檬烯的 $\delta^{13}C$ 值在薄荷油中的为 −28.22‰，在橘子油中的为 −28.18‰，香柏油中的为 −27.92‰，彼此之间相差不超过 0.3‰ ；又如，α – 松油醇的 $\delta^{13}C$ 值，在薄荷油中的为 −28.58‰，在杂樟油中的为 −27.07‰，香柏油中的为 −28.22‰ ，牡丹油中的为 −26.88‰，差值稍大些也仅为 1.7‰ ；再如 β – 香叶烯的 $\delta^{13}C$ 值，在橘子油中的为 −26.56‰，在松节油中的为 −27.51‰，相差不足 1‰，等等。香精油中单萜类化合物的稳定碳同位素组成上的这些特征，对石油地质和油气地球化学研究应有十分重要的意义，从初步认识来说，很可能有这样一些意义：①香精油中主要单萜类化合物的稳定碳同位素组成数据与石油的（−33‰～ −22‰）相互叠合，特别与非海相石油的数据相叠合，说明陆生高等植物的类脂化合物确实是石油的重要生源物质，从而为石油的有机成因说又提供了一个有力的实验证据。近年来石油的无机成因说又有所抬头，这就要求人们不断就有关问题给予重视和研究。② Simoneit 在讨论各种生物标志化合物生源时，总结认为单萜类主要发现于大多数芳香型高等植物中，在毗邻森林地区的大气飘尘中也鉴定出不同浓度的单萜烯。虽然有研究和报道称环状单萜类是海藻的挥发性成分（Simoneit，1991 ；Katayama，1956），但是这种海藻其实是海草（seaweed），而非低等浮游藻类（algae）。Peters 等（2005）认为原核生物通过细菌叶绿素生成大的萜类，而真核生物会通过新的生物合成路线生成较小的类异戊二烯化合物，例如高等陆生植物会生成各种各样的无环的、单环的、双环的单萜类、倍半萜类和二萜类化合物。他们给出的以二磷酸酯形式存在的醇类前驱化合物是牻牛儿醇或橙花醇。似乎他们也认为单萜类化合物的生源主要是高等陆生植物。不过，他们都没有给出单萜类化合物的碳同位素组成。我们这次测得的多种香精油中单萜类化合物的 $\delta^{13}C$ 值分布在 −34‰至 −26‰之间，多数化合物的 $\delta^{13}C$ 值为 −29‰至 −27‰，可以作为高等陆生植物成因的单萜类化合物稳定碳同位素组成的重要参考值。③源于陆生高等植物的香精油中单萜类的稳定碳同位素组成数据的集中性和不同香精油中同一单萜化合物的 $\delta^{13}C$ 值的相近性，除说明它们的生成具有相同或相似的生物化学过程外，也为石油地质和地球化学应用研究提供了可能，经过进一步的研究和更多数据资料的积累，单萜化合物有望作为一种新的生物标志化合物用于油源对比以及油源和生源的确认研究。

（2）从这些香精油中共鉴定出单萜类化合物 25 个，但从它们的分子碳骨架分类却比较简单，只有两类：一类其还原的烃类产物为链状的 2，6– 二甲基辛烷，是规则的头对尾相连的类异戊二烯单萜类，如柠檬醛、芳樟醇等；另一类还原的烃类产物为环状的 1– 甲基 –4– 异丙基环己烷，如柠檬烯、薄荷醇（酮）、松油烯（醇）等等，化合物种类多，也包括分子中六元环中又含桥连的蒎烯、桧烯、樟脑等，其实这些张力很大的不稳定桥连在（地史）不很强的还原条件下很容易打开，而使该单萜化合物还原为 1– 甲基 –4– 异丙基环己烷。有意思的是，第一类结构（简称链结构）的单萜类稳定碳同位素组成分布在 −28.6‰到

−26.2‰之间，比较集中，$\delta^{13}C$ 的算术平均值为 −27.7‰ ；第二类结构（简称环状结构）的单萜类 $\delta^{13}C$ 值分布在 −34‰到 −26.5‰之间，范围较宽，平均 −28.6‰ ，检出的大多数单萜化合物 $\delta^{13}C$ 值也在这个平均值上下，相差不到 1‰，多数甚至相差不到 0.5‰ ，所以该平均值还是有代表性的。与链结构单萜的稳定碳同位素组成相比，环结构单萜类似乎更富集 ^{12}C，这与它们在植物中合成时的生物化学过程似有一定关系。香精油中检出的倍半萜类化合物大致也分链状和环状两种结构，稳定碳同位素组成上似乎也有上述规律。

萜类化合物生源途径研究中，认为（R）−3− 甲基 −3，5− 二羟基戊酸（甲瓦龙酸）是萜类生物合成的重要中间产物，经同位素标记等越来越多的实验证明，焦磷酸异戊酯（IPP）和焦磷酸 γ，γ − 二甲基烯丙酯（DMAPP）被称为”活性异戊二烯”，它们是萜类成分在生物体形成的真正前驱化合物，它们不断聚合从而形成萜类（邢其毅等，2005 ；胡宏纹，1990）（图 5−20）。由图 5−20 可见，在 IPP 与 DMAPP 聚合生成单萜时，都是先生成无环的链状化合物，然后链状化合物再经异构化和环化反应才进一步形成环状单萜类化合物。显然，无环单萜化合物进一步异构化和环化反应过程中，因反应途径不同就会产生程

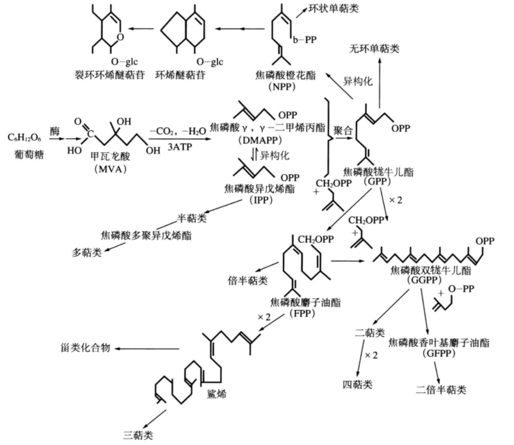


图 5−20　萜类化合物的生源途径（据山西中医学院：萜类和挥发油）

度不同的碳同位素分馏作用。从我们获得的以上香精油中不同结构萜类稳定碳同位素组成数据看，链状单萜化合物生成环状化合物似乎是一个富集 12C 的同位素分馏过程，因反应途径不同生成不同环状萜类时富集 ^{12}C 的程度确也不同，所以链状单萜化合物的 $\delta^{13}C$ 值相对较集中，而环状的则相对不那么集中。倍半萜类的情况似乎更是如此。

（3）在我们已分析过的我国不同含油气盆地中近 200 个原油样品的轻烃 C_6—C_{13} 馏分中，确实都检出了单萜类化合物的还原性烃类产物，它们也确实就分为两类：一个是链状的 2，6– 二甲基辛烷；另一类是 1– 甲基 –4– 异丙基环已烷以及它的不完全还原产物或芳构化产物 1– 甲基 –4– 异丙基苯（对伞花烃）。尽管它们在石油中含量都不多，但均能检出（其实它们的相对含量并不比甾、藿烷的低），例如，图 5–21 为焉耆盆地宝 1 井产层井深 2192 ~ 2272m 源于侏罗系的原油，和南襄盆地安棚地区安 1201 井产层 $E_2h_{3V\,III}$ 井深 3046.0 ~ 3054.4 m 源于古近系核桃园组的原油中 nC_9—nC_{10} 段（即单萜烷类出峰区间）的稳定碳同位素分析色谱图和 TIC 图，其中链状的 2，6– 二甲基辛烷（1 号峰）的丰度相对较高，因而也能测定其单体烃的稳定碳同位素组成。宝 1 井中 2，6– 二甲基辛烷的 $\delta^{13}C$ 值为 −21.19‰，安 1201 井中该化合物的 $\delta^{13}C$ 值为 −21.72‰。可见原油中链状单萜化合物 2，6– 二甲基辛烷的稳定碳同位素组成比香精油中各种链状单萜化合物的要重得多。如果这些原油中的 2，6– 二甲基辛烷确实主要由高等陆生植物中的链状单萜化合物经地质还原作用而生成，那么这个地质还原作用就造成了较大幅度的富集 ^{13}C 的同位素分馏效应。事实上，我们对松节油的人工加氢还原实验也证实了会发生大幅度的碳同位素分馏现象。就在用该松节油进行加氢实验而获得的加氢松节油中鉴定出的唯一链状单萜化合物是 2，6– 二甲基辛烷，并且其 $\delta^{13}C$ 实测值为 −22.03‰，比原始松节油中链状单萜 β – 香叶烯的 $\delta^{13}C$ 值 −27.51‰要重达 5‰以上。链状单萜化合物加氢还原作用会产生较大的富集 ^{13}C 的同位素分馏效应可能是一个重要的概念，会不会也发生在其他萜类化合物身上，还需要进一步研究。同时，原油中的单萜烃类化合物是不是全部都由高等植物类脂化合物还原生成也需慎重对待，更需要做深入的研究。事实上，我们在源于下古生界生油岩的塔里木盆地塔中 10 井和沙 96 井的原油中都检测出了 2，6– 二甲基辛烷，它们的 $\delta^{13}C$ 值分别为 −27.97‰和

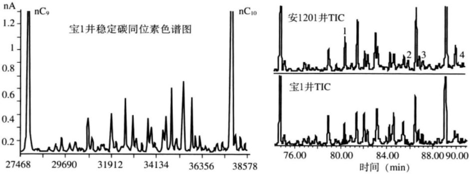


图 5–21　nC_9—nC_{10} 的稳定碳同位素色谱图和 TIC 图

1—2,6– 二甲基辛烷；　2—t–1– 甲基 –4– 异丙基环已烷；

3—c–1– 甲基 –4– 异丙基环已烷；　4—1– 甲基 –4– 异丙基苯

-25.48‰。先不论它们的生成似乎没有什么同位素分馏效应，最根本的问题是它们本就不可能来源于陆生高等植物，这也就意味着石油中的2，6-二甲基辛烷除高等植物外还有其他的来源，起码古老的海相原油应该如此。类似的现象还有，有人曾在源于下古生界生油岩中还检测出过普遍认同为高等陆生植物输入的标志化合物惹烯。所以，对石油中的单萜烃类化合物的生源问题还需要进行更深入更广泛的研究，尽管Simoneit（1991）引述Mair（1966）等人的成果认为，石油汽油馏分中的2,6–二甲基辛烷和2–甲基–3–乙基庚烷可能由单萜类化合物衍生而来。

萜类化合物加氢还原作用富集 ^{13}C 的情况似乎也发生在环状单萜类上。例如我们在加氢松节油中鉴定出的反蒎烷的 $\delta^{13}C$ 实测值为 −27.43‰，比原始松节油中的 α – 蒎烯（$\delta^{13}C$=−28.16‰）、β – 蒎烯（$\delta^{13}C$=−30.09‰）都要略富碳重同位素（尽管分馏效应不如链状的明显）；加氢松节油中的1–甲基–4–异丙基环己烷（薄荷烷）的 $\delta^{13}C$ 实测值为 −26.55‰，比原始松节油中的可能前驱化合物1,4–桉树脑（$\delta^{13}C$=−30.94‰）、百里香素（$\delta^{13}C$=−28.26‰）都要略富重碳同位素，但比另一个可能前身化合物异松油烯（$\delta^{13}C$=−24.90‰）却要略富轻碳同位素，原因不清。不过遗憾的是，我们虽然在一些石油样品中检定出环状单萜1–甲基–4–异丙基环己烷（薄荷烷）和1–甲基–4–异丙基苯，但因它们的相对丰度较低而未能测获其稳定碳同位素组成。

四、结论

（1）由陆生高等植物制取的香精油中各种单萜类的单体化合物的 $\delta^{13}C$ 值均在 −34‰至 −26‰之间，多数化合物的 $\delta^{13}C$ 值为 −29‰至 −27‰，数据相当集中；同时，所测不同香精油中同一种单萜化合物的 $\delta^{13}C$ 值相当接近。这些数据特征为油气源对比应用研究提供了可能。

（2）香精油中链状单萜的 $\delta^{13}C$ 值较集中，分布在 −28.6‰到 −26.2‰之间，$\delta^{13}C$ 的算术平均值为 −27.7‰；环状单萜的 $\delta^{13}C$ 值相对分散，分布在 −34‰到 −26.5‰之间，范围较宽，平均 −28.6‰，但多数接近这个平均值。

（3）对照石油和香精油中单萜化合物 $\delta^{13}C$ 值，对照加氢反应前后松节油中单萜类化合物的 $\delta^{13}C$ 值发现，单萜类生源化合物还原为单萜烃类时，无论是人工过程还是地质过程，都会发生富集 ^{13}C 的同位素分馏效应，其中链状单萜化合物的分馏效应较强。石油中的链状单萜2，6–二甲基辛烷来源复杂，除高等植物外还有其他成因，需做更深入的研究。

第四节　加氢松节油中单萜烷类化合物的稳定碳同位素测定

在第三章第二节已对加氢松节油中单萜烷类化合物做了推测定性，图5–22是加氢松节油稳定碳同位素测定的TIC图，与加氢松节油的TIC、GC图（图3–4）和定性结果（表3–2）对比后，即得加氢松节油中单萜烷类化合物的稳定碳同位素值（表5–7）。单萜烷类的同位素值较同碳数的正构烷烃正葵烷重约5‰以上，开链的2,6–二甲基辛烷相对最重为 −22.03‰，环状的三个单萜烷类稍轻为 −26.55‰～ −27.43‰。

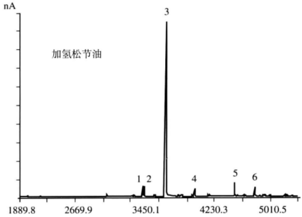


图 5–22　加氢松节油稳定碳同位素测定的 TIC 图

表 5–7　加氢松节油中单萜烷类化合物的稳定碳同位素值

油样名称	同位素分析峰号	化合物名称	$\delta^{13}C$，‰
加氢松节油	1	Nonane（正壬烷）	−35.97
		Tricyclene（三环烯）1,7,7–Trimethyltricyclo[2.2.1.0（2,6）] heptane	
		trans–1,1,3,5–Tetramethylcyclohexane（反 –1,1,3,5– 四甲基环己烷）	
	2	2,6–Dimethyl–Octane,（2,6– 二甲基辛烷）	−22.03
		cis–1,1,3,5–Tetramethylcyclohexane（顺 –1,1,3,5– 四甲基环己烷）	
		Camphane=Bornane（莰烷）1,7,7–Trimethylbicyclo[2.2.1] heptane	
		1,1,2,3–Tetramethylcyclohexane（1,1,2,3– 四甲基环己烷）	
	3	t–Pinane（反蒎烷）	−27.43
		Isocamphane（异莰烷）	
	4	c–Pinane（顺蒎烷）	−26.99
	5	trans–1–Methyl–4–isopropylcyclohexane（反 –1– 甲基 –4– 异丙基环己烷）	−26.55
	6	Decane（正葵烷）	−32.69
		1– Isopropyl–4–methylbenzene　1– 异丙基 –4– 甲基苯	

注：$\delta^{13}C$ 值至少为两次分析结果的平均值。

地球化学应用篇

第六章　轻烃参数在原油成熟度方面的应用

第一节　正、异庚烷值在原油成熟度方面的应用

一、正庚烷值（H）和异庚烷值（I）参数的由来

K. F. M. Thompson 于 1979 年发表“地下沉积物中的轻烃”（Light hydrocarbons in subsurface sediments）一文，提出两个参数：石蜡指数 1（Paraffin index1），即异庚烷值（Isoheptane Value）=（2– 甲基己烷 +3– 甲基己烷）/[(1，cis，3–+1，trans，3–+1，trans，2–) 环戊烷]；石蜡指数 2(Paraffin index2)=（正庚烷 100）/（沸点范围为 80.7 ~ 100.9℃)%，即正庚烷值（Heptane Value）=（正庚烷 100）/（环己烷 +2– 甲基己烷 +1，1– 二甲基环戊烷 +2，3– 二甲基戊烷 +3– 甲基己烷 +1，顺，3– 二甲基环戊烷 +1，反，3– 二甲基环戊烷 +1，反，2– 二甲基环戊烷 +3– 乙基戊烷 +2，2，4– 三甲基戊烷 + 正庚烷 + 甲基环己烷），超过 2000 个新鲜岩屑和井壁取心样用氦气吹扫、冷阱捕集，捕集的轻烃用色谱分析从乙烷至甲苯，研究结果指出它们与沉积岩在埋藏史中遭受的最高温度有关，可作为沉积岩后生作用程度的指标。图 6–1 显示沉积岩在后生作用逐步增强时，石蜡指数增加对化合物组成的强烈影响。图 6–2 则表示在广泛分布的沉积盆地中，庚烷值随深度的增加而有加大的趋势。

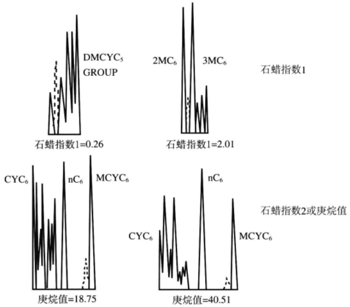


图 6–1　热演化对化合物组成的影响（引自 Thompson，1979）

上图，在后生作用初期，二甲基环戊烷类化合物（$DMCYC_5$ GROUP）浓度超过甲基己烷类（$2MC_6$、$3MC_6$），然后它们被甲基己烷类超过；

下图，在后生作用初期，甲基环己烷（$MCYC_6$）浓度超过正庚烷（nC_7），然后正庚烷的百分含量（正庚烷值）在后生作用期间逐渐增加

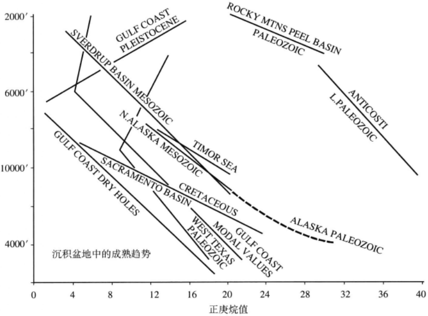


图 6–2　沉积盆地中庚烷值与深度关系的趋势（引自 Thompson，1979）

由于地表温度、地温梯度和抬升、剥蚀的程度不同，有各种不同的趋势线

K. F. M. Thompson 于 1983 年发表“基于轻烃的原油分类和热史”（Classification and thermal history of petroleum based on light hydrocarbons）一文，再一次提出用正庚烷值（Heptane Value）和异庚烷值（Isoheptane Value）两个参数来研究原油的分类和成熟度，文中有 76 个原油样品，多数产自美国西北部，其中有 8 个来自加拿大萨斯喀彻温省，1 个产自印尼爪哇海。按正庚烷值和异庚烷值将原油分成四类见表 6–1。76 个原油中约 40% 其正庚烷值为 18 ～ 22、异庚烷值在 0.8 ～ 1.2，它们源自新生界盆地，排烃温度在 138 ～ 149℃，推测其属排烃高峰期生成的原油，称之谓“Normal Paraffinic”（石蜡基正常油），当庚烷值为 22 ～ 30 和大于 30 时，被分别称之为成熟原油以及高熟原油。墨西哥湾沿岸中新世和更新世时代的沉积岩富含煤系地层的Ⅲ型干酪根，正庚烷值与镜质组反射率之间的平均相关关系示于图 6–3，正庚烷值 18 时 R_o 为 0.85%，正庚烷值至 22R_o 达 1.05%。

表 6–1　76 个原油样按正、异庚烷值的成熟度分类（引自 Thompson, 1983）

原油分类	分类界限	
	Heptane（正庚烷值）	Isoheptane（异庚烷值）
Normal，Paraffinic（石蜡基正常油）	18 ～ 22（41%）	0.8 ～ 1.2（42%）
Mature（成熟的）	22 ～ 30（26%）	1.2 ～ 2.0（28%）
Supermature（高熟的）	30 ～ 60（13%）	2.0 ～ 4.0（10%）
Biodegraded（生物降解的）	0 ～ 18（20%）	0 ～ 0.8（20%）

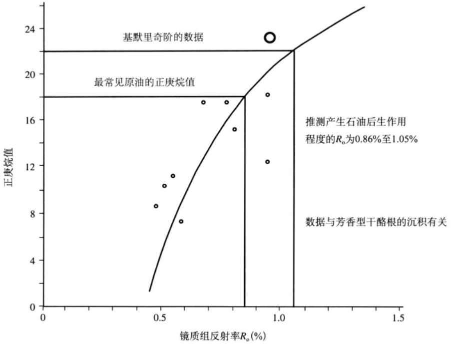


图 6–3　Ⅲ型干酪根沉积岩中测定的正庚烷值与
镜质组反射率之间的关系图（引自 Thompson，1983）

K. F. M. Thompson 提出的两个参数被广泛引用，如 Obermajer（2002）用轻烃参数正、异庚烷值等和生物标志化合物综合研究了美国蒙他纳州中部原油的组成、分类和成因。我国程克明等（1987）采集中—新生界有关陆盆凝析油及原油样品 55 个，切割初馏——130℃馏分，分析 C_1—C_8 组成，研究不同热演化阶段原油及凝析油的石蜡指数及庚烷值的变化，提出石蜡指数与庚烷值呈指数关系，并用石蜡指数、庚烷值将原油的成熟度划分为低成熟原油（包括重质油）、正常原油、高成熟原油（轻质油）及过成熟油凝析油等四类。王海清、王廷栋等（1991）研究了四川盆地三个凝析油、一个原油样和须家河组、香溪群和大安寨组共四个烃源岩样的轻烃组分，用烃源岩中 C_2—C_7 的轻烃组成和正、异庚烷值判断烃源岩的母质类型和成熟度，并成功地用轻烃进行了油、岩对比。王祥等（2008）分析了取自我国塔里木盆地塔中地区石炭系和奥陶系的典型海相油样 11 个，吐哈盆地煤成油样 13 个，得出塔中隆起海相油样正、异庚烷值分别为（32.3 ~ 45.4）和（1.9 ~ 3.7），其成熟度明显高于正、异庚烷值分别为（5.4 ~ 26.3）和（1.8 ~ 2.9）的吐哈盆地煤成油。

这两参数在国内有些地方应用的效果较好，在有些地方用的似乎不那么成功，原因何在尚需深入研究。

二、与成熟度参数 C_{29} 甾烷 20S/（20S+20R）间相关性的讨论

迄今 CNPC KLPG 数据库中有 772 个原油轻烃分析数据，原样样品采自国内 25 个油区和铜川煤矿，其分布见表 6–2，其中 338 个原油样品即有轻烃 GC 分析又有中、高碳数饱和烃 GC/MS 分析数据，选择目前相对最有效的生物标志物成熟度参数 C_{29} 甾 20S/

(20S+20R) 与 Thompson (1983) 所提轻烃成熟度参数正、异庚烷值作一对比（图 6–4），由图可见按 C_{29} 甾 20S/ (20S+20R) 将原油分成未熟、低熟和成熟三类的图例，散布在 Thompson 用正、异庚烷值对原油成熟度进行分类的四个区域内，互相交叉分布，详见表 6–3，其原因何在？

表 6–2　CNPC KLPG 数据库中的轻烃分析数据表

油区	GC（个）	GC/MS（个）	油区	GC（个）	GC/MS（个）	油区	GC（个）	GC/MS（个）
渤海	14	6	冀东	7	7	长庆	15	12
海洋东部	46	25	大港	29	11	玉门	4	1
海洋西部	40	2	华北	26	12	吐哈	19	13
东海	13	5	江苏	4	4	焉耆	6	3
大庆	55	28	河南	18	12	新疆	138	46
吉林	6	6	中原	46	23	柴达木	26	22
二连	5	2	江汉	30	15	塔里木	164	37
胜利	43	34	四川	7	3	铜川煤矿	2	2
辽河	8	6	滇黔贵	1	1	总计	772	338

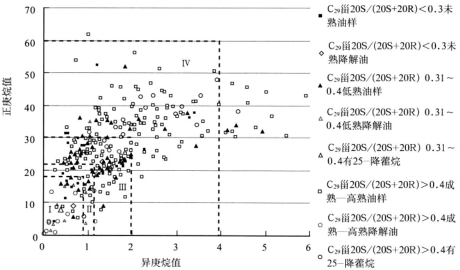


图 6–4　338 个油样的正、异庚烷值与 C_{29} 甾 20S/ (20S+20R) 的相关图

虚线为 Thompson 的分区；Ⅰ—Biodegraded；Ⅱ—Normal；Ⅲ—Mature；Ⅳ—Super mature

表 6–3　未熟、低熟和成熟—高熟三类原油数据点在 Thompson 划分成熟度区间内的分布

Super Mature	C_{29} 甾 20S/（20S+20R）>0.4	114 个	139 个
	C_{29} 甾 20S/（20S+20R）0.30 ~ 0.4	19 个	
	C_{29} 甾 20S/（20S+20R）< 0.3	6 个	
Normal+Mature	C_{29} 甾 20S/（20S+20R）>0.4	116 个	162 个
	C_{29} 甾 20S/（20S+20R）0.30 ~ 0.4	29 个	
	C_{29} 甾 20S/（20S+20R）< 0.3	17 个	
Biodograded	C_{29} 甾 20S/（20S+20R）>0.4	15 个	37 个
	C_{29} 甾 20S/（20S+20R）0.30 ~ 0.4	15 个	
	C_{29} 甾 20S/（20S+20R）< 0.3	7 个	
		总计	338 个

对比两种机理不完全相同的成熟度参数之间关系，需有一个统一的衡量成熟度的标尺，迄今为止，镜质组反射率（R_o%）是最佳的选择。由 Thompson（1983）报导Ⅲ型干酪根沉积岩中测定的正庚烷值与镜质组反射率之间的关系（图 6–3），正庚烷值 18 时 R_o 平均值为 0.85%，正庚烷值至 22，R_o 平均值达 1.05%，而 C_{29} 甾 20S/（20S+20R）达到平衡值 0.55 时才进入成油高峰期，R_o 约为 0.85% 左右，显然正、异庚烷值表征的成熟度范围比 C_{29} 甾 20S/（20S+20R）成熟度参数要宽得多。其次，原油正、异庚烷值尚与其烃源岩的干酪根类型有关，是一个受多因素影响的参数。C_{29} 甾 20S/（20S+20R）成熟度参数也可能受多因素影响。还有，这两种成熟成参数值都会受原油蚀变和混源的影响，因此，图 6–4 正反映了两种参数值之间的关系错综复杂，现试图从看似一堆乱麻中梳理出一些有规律性的内容。

1. “Super Mature” 区域的讨论

由表 6–3、图 6–4 可知，在 “Super Mature” 区域内共有 139 个数据点，其中以 C_{29} 甾 20S/（20S+20R）参数 > 0.4 的油样为主，有 114 个约占 82%。在这 114 个样品中，该参数值 ≥ 0.5 的有 61 个约占 54%，它们主要来自大庆、吉林、东部海洋石油公司珠一凹陷和塔里木油区，这些地区原油成熟度高，且其烃源岩以Ⅰ、Ⅱ型干酪根为主，正、异庚烷值相对比Ⅲ型干酪根的要高，由于正、异庚烷值参数能表征原油成熟度的范围较宽，“Super Mature” 区域油样应属 C_{29} 甾 20S/（20S+20R）参数不能确切表征的高、过成熟原油。在该区域尚可见到 C_{29} 甾 20S/（20S+20R）参数为 0.30 ~ 0.4 和 ≤ 0.3 的油样，分别为 19 和 6 个。这种原油 “较重” 和 “较轻” 组分的成熟度不一致的原因，可能与原油蚀变或混源有关，将在下面一并讨论。

2. “Normal Paraffinic + Mature” 区域的讨论

共有 162 个数据点，也以 C_{29} 甾 20S/（20S+20R）参数 > 0.4 的油样为主，有 116 个约占 72%，它们主要分布在吐哈、焉耆、新疆、长庆、胜利、辽河、华北、冀东、河南、江苏、江汉和东海等油区，其烃源岩干酪根类型是Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ型都有，116 个油样中有 82 个 C_{29} 甾 20S/（20S+20R）参数值为 0.4 ~ 0.50 的成熟原油，此外，如果将 29 个 C_{29} 甾 20S/

(20S+20R) 参数值为 0.3 ~ 0.4 的低成熟原油样品数加上成熟油样数，可共计占该区域 162 个油样的 89.5% 。因此，轻烃的 Thompson 图版的“Normal Paraffinic + Mature”区域似应以 C_{29} 甾 20S/ (20S+20R) 参数表征的低熟至成熟原油为主，这样的原油成熟度阶段划分也可能更好更完整些。区域内尚有 C_{29} 甾 20S/ (20S+20R) 参数 <0.3，“较重”和”较轻”组分成熟度不一致的样品 17 个，约占 10%，原因也将在下述一并讨论。

3.“Biodegraded”区域的讨论

按 Thompson (1983) 的报道，轻烃组成的正庚烷值在 0 ~ 18、异庚烷值为 0 ~ 0.8 时是生物降解油（表 6–1），由于抗细菌生物降解的能力环烷烃类高于链烷烃类，而正构烷烃类最低 (Peters，2005)，所以生物降解油的正、异庚烷值偏低是显而易见的。

在我们的 338 个原油样品中，有 31 个是正构烷烃系列已不完整的生物降解油（◇），但它们并不完全落入该区域（图 6–5），有 17 个约占 55% 落入“Biodegraded（Ⅰ）”区域内，尚有 45% 左右生物降解原油样的正、异庚烷值分别分布在“Normal，Paraffinic（Ⅱ）”、“Mature（Ⅲ）”或“Supermature（Ⅳ）”区域内。此外，另有 17 个虽未遭生物降解但其正、异庚烷值也分别小于 18 和 1，基本上落入“Biodegraded（Ⅰ）”区域内。如果按原油生物标志化合物成熟度参数 C_{29} 甾 20S/ (20S+20R) 考察，它们又可分为小于 0.3 的未熟油 6 个（黄第藩，2003）和大于 0.3 的 11 个低熟、成熟油两种。

综上落入该区域的油样可能有三类：除生物降解油外，尚有原生的未熟油，这是沉积岩中的有机质主要是可溶有机质在其成烃演化达到干酪根热降解成烃门槛之前所生成的石油（黄第藩，2003），和其他成因的蚀变油如”蒸发分馏”或混源油，原因在下一节一并探讨。

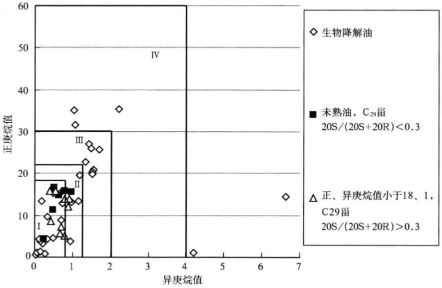


图 6–5 生物降解油、未熟油和正、异庚烷值小于 18、1 的低熟、成熟油样
黑色实线是 Thompson 的分区

三、原油次生蚀变和原油混源对正、异庚烷值的影响

1. 原油次生蚀变作用的影响

次生蚀变作用包括生物降解、水洗、蒸发分馏、高温硫酸盐还原反应（TSR）等都会严重影响原油的正、异庚烷值。生物降解已如前所述。

Thompson 于 1987 年报导，当原油遭受“蒸发分馏作用”时，残留油的轻烃（$< C_9$）中有下列的变化：①芳香烃相对于相似分子量的正构烷烃增加；②无支链的链烷烃和环烷烃相对于支链的异构体增加；③链烷烃相对于环烷烃下降。所以，在分馏过程中，残留油中的正、异庚烷值会下降，甲苯 /nC_7 值会上升，而随气相向浅处运移聚集的分馏油的正、异庚烷值则相对上升，甲苯 /nC_7 值相对较低。

“蒸发分馏”现象在国、内外都相当普遍，如 Talukdar 等（1990）、Knudsen 和 Meisingset（1991）、Dzou 和 Hughes（1993）都有实例报道，我国如：塔北沙 18 井（马柯阳，1995）；珠一、珠三坳陷❶；塔里木盆地库车坳陷（梁狄刚，王培荣，2003）；塔西南②；松辽盆地徐家围子（黄海平，2000）；东濮凹陷文明寨地区文 23 井、南部马厂地区开 33 井等②；四川新场气田❷；柴达木盆地北缘南八仙油田（朱杨明，苏艾国等，2003）；东海西湖凹陷（傅宁，2003）；莺琼盆地（何文祥等，2004）；渤中坳陷 BZ26−2 油田（陈斌，2006）等；准噶尔盆地南缘❸，也都在专题研究报告或杂志中见有报道。

现以准噶尔盆地南缘、柴达木盆地南八仙油气田和四川新场气田的几个油气藏为例（表 6−4）讨论蒸发分馏作用的影响。经验和理论都说明原油因蒸发分馏的影响，残余油的正、异庚烷值都会下降，下降程度随分馏效应的强弱不同而有所差别，原油会出现“较轻”组分成熟度不高的假象，相反，分馏油的正、异庚烷值会有所增加。如仙 6 井 905 ~ 909m 井深的分馏油的正、异庚烷值分别为 29.21 和 3.92，明显高于同一构造部位的仙 5 井 2884.5 ~ 2889m 井深处残留油的正、异庚烷值 16.72 和 1.73 ，四川新场气田新浅 101 井 1187m 处的分馏油，正、异庚烷值分别为 11.76 和 1.86，高于位于同一气田的川孝 373−1 井 2505 ~ 2521m 处的残留油 10.05、1.13。而残留油甲苯 /nC_7 比值则明显上升，表 6−4 中三个地区的残留油该比值为 1.59 ~ 4.96，而分馏油的甲苯 /nC_7 值则明显较低，仅为 0.36 ~ 0.82。

表 6−4　准噶尔盆地南缘和柴达木盆地几个油样的部分轻烃参数数据表

油区	井号	井深（m）	层位	类型	正庚烷值	异庚烷值	甲苯 /nC_7	C_{29} 甾 20S/(20S+20R)
准噶尔盆地南缘①	吐谷 1 井	1840 ~ 1855	$E_{2-3}a$	残留油	12.41	1.47	4.96	0.52
	吐谷 2 井	1507.5 ~ 1570	$E_{2-3}a$		16.26	1.61	4.16	0.51
	霍浅 1 井	644 ~ 645	N_1t		17.67	2.23	1.64	0.50
	霍 10 井	3064 ~ 3067	$E_{1-2}z$		19.24	1.53	2.44	0.59
	呼 2 井	3561 ~ 3576			19.99	1.98	1.59	0.41

❶ 王培荣等，珠三坳陷油源及油气二次运移方向研究，中国海洋石油勘探开发研究中心，1999。

❷ 张大江、王培荣等，中国地球化学油气标志物样库建立和研究，中国科学技术部（编号 2001DIA10023），2002—2003。

❸ 陈建平、王培荣等，准噶尔盆地多烃源资源潜力及成藏地球化学研究，2008。

续表

油区	井号	井深（m）	层位	类型	正庚烷值	异庚烷值	甲苯 /nC_7	C_{29} 甾 20S/(20S+20R)
柴达木盆地[②]	仙 6 井	905 ~ 909	N_21	分馏油	29.21	3.92	0.36	0.49
	仙 5 井	2884 ~ 2889	E_31	残留油	16.72	1.73	3.98	0.47
四川新场气田[③]	新浅 101 井	1187	J_3P	分馏油	11.76	1.86	0.82	0.47
	川孝 373-1 井	2505 ~ 2521	J_2S-X	残留油	10.05	1.13	4.98	0.46

① 陈建平、王培荣等，准噶尔盆地多烃源资源替力及成藏地球化学研究，2008。

② 数据引自朱杨明、苏艾国等，2003；

③ 张大江、王培荣等，中国地球化学油气标志物样库建立和研究，中国科学技术部（编号 2001DIA10023），2002—2003。

高温硫酸盐还原反应（TSR）也会影响轻烃的分布，由图 6–6（引自 Peters 等，2005）可见，遭蚀变的原油相对于未遭 TSR 蚀变的正常原油，异庚烷值下降而正庚烷值有所上升。

原油次生蚀变作用现象相当多，尤其是生物降解和蒸发分馏作用更为普遍，都会严重影响正、异庚烷值，因此，在使用正、异庚烷值和 Thompson 图版研究原油成熟度及其分类时，首先要考察它是否遭受过次生蚀变的作用。

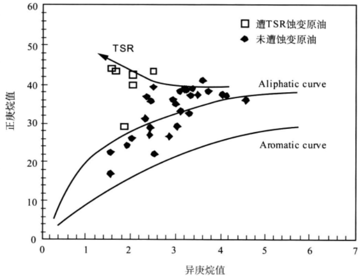


图 6–6 “TSR”对正、异庚烷值的影响图

（Aliphatic 和 Aromatic curve 引自 Thompson）

2. 原油混源是使正、异庚烷值发生变化的又一重要因素

近十几年来，对混源油的认识受到普遍的重视，报道日益增多，用生物标志化合物、稳定碳同位素、包裹体等资料可有助于综合研究是否有混源的现象存在。利用轻烃分析资料，根据原油“较重”和“较轻”组分的成熟度不一致，可能应该是另一有效的途径。

新疆克拉玛依 T4–12 井（490 ~ 492.5m，T_2^1）原油，正、异庚烷值分别为 26.92 和

1.43，数据点落在成熟的范围内，从图 6–7 的 TIC 图可见该原油 nC_{15}^{+} 正构烷烃消耗贻尽，已可见 25– 降藿烷达到严重生物降解的程度（Peters，2005），但直接进样做原油的轻烃色谱分析时，轻烃组分丰富，nC_5、nC_6、nC_7 等丰度很高，正庚烷高于甲基环己烷，见不到原油曾遭细菌攻击的痕迹，综合该地区有多套烃源岩存在的地质背景，推测该油藏存在二次注入的可能性。目前测得原油轻烃的正、异庚烷值反映了后一次注入成熟度相对较低原油轻烃特征的影响。

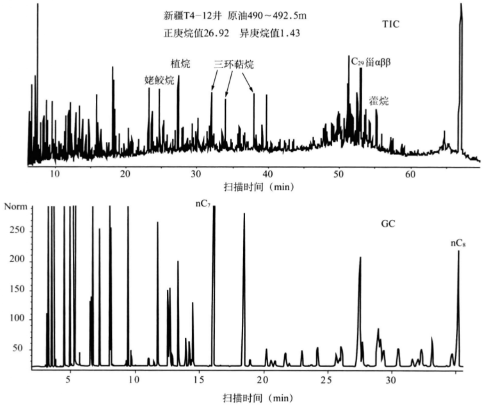


图 6–7 T4–12 井原油饱和烃的 TIC 图和轻烃色谱图

在图 6–5 中尚可见有一个生物降解油，其数据点远离 Thompson 1983 年所作 76 个原油样品的正、异庚烷值的分布范围，即新疆风 16 井原油（156 ～ 176m），异庚烷值高达 6.62，C_{29} 甾 20S/（20S+20R）=0.71，显然这是因 20R 立体构型优先被细菌破坏而使该比值异常（即 >0.55）(Peters 等，2005)。图 6–8 是风 16 井原油饱和烃的 TIC 图和轻烃色谱图，从 TIC 图可明显地看出该油样已遭生物降解，但原油的轻烃色谱面貌看不出有生物降解的特征，也是一个混源油，奇特处在于 2–、3– 甲基庚烷值的丰度极高超过了正庚烷，而几个环戊烷的丰度甚低，导致异庚烷值高达 6.62，推测其成因与后一次注入原油的母源和沉积环境等有关，对此 Peters（2005）也有报道，俄罗斯源自前寒武系 Riphen source 原油的异庚烷值高达 8 ～ 15 的区域。

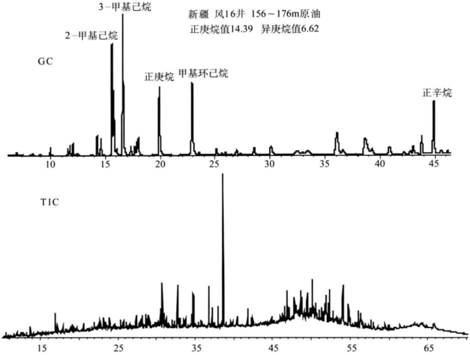


图 6-8 风 16 井原油饱和烃的 TIC 图和轻烃色谱图

正、异庚烷值分别分布在成熟或过成熟区域内的生物降解油，从随机挑选的二个原油样剖析结果看，均与储层存在原油二次注入有关。

338 个原油样品中尚有 17 个油样的的正、异庚烷值小于 18、1，而落入生物降解区域内，但它们并未遭生物降解，其中 6 个原油样的 C_{29} 甾 20S/（20S+20R）≤ 0.3，为未熟原油（黄第藩，2003），另有 11 个原油样的 C_{29} 甾 20S/（20S+20R）＞ 0.3，对此也挑选几个对地质背景较清楚的油样做进一步剖析，以探索其成因。

柴达木盆地七个泉地区的七东 1 井原油（2790 ～ 2825m，Es_3^2）是未熟油（黄第藩，2003），它并未遭生物降解（图 6-9），其甲苯 /nC_7 和 nC_7/$MCYC_6$ 比值分别为 0.71、0.49。

由图 6-5 可见在该区域内尚有 11 个原油样，它们的生物标志化合物成熟度参数 C_{29} 甾 20S/（20S+20R）已大于 0.3，在 0.33 ～ 0.51 范围，属低熟和低熟以上的原油，现也选择地质背景比较清楚的珠一凹陷惠州 27-1 构造 HZ27-1-1 井（2230 ～ 2240m，珠江组上段）原油做进一步剖析。原油族组成为：饱和烃 72.02%；芳香烃 13.69%；饱 / 芳比 5.26；非烃 7.74%；沥青质 5.65%；此外 Pr/Ph=2.59，Pr/nC_{17}=0.41，Ph/nC_{18}=0.17，CPI=1.09，$\delta^{13}C$ 为 −27.418‰（数据引自朱俊章）。

恩平组烃源岩有丰富的双杜松烷，4- 甲基甾烷贫乏，文昌组烃源岩有丰富的 4- 甲基甾烷，无双杜松烷，据此由图 6-10 可见 HZ27-1-1（2230 ～ 2240m）原油即含丰富的 4-甲基甾烷又有丰富的双杜松烷，说明该油藏至少曾发生二次注入，推测其原油轻烃成熟度较低，而分子量相对较重的生物标志物成熟度参数反映的成熟度相对较高，这可能与混源有关。

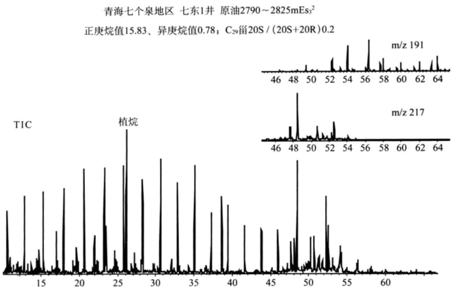


图 6-9 七东 1 井原油饱和烃的 TIC 图和 m/z191、m/z217 的质量色谱图

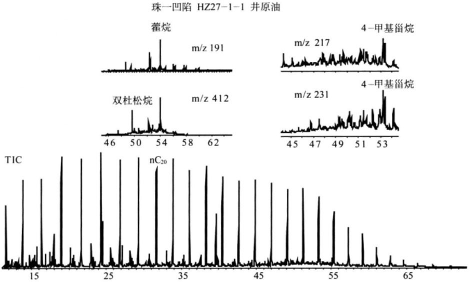


图 6-10 HZ27-1-1 井原油饱和烃的 TIC 图和 m/z 191、m/z412、m/z217、m/z231 质量色谱图

综上所述，落入该区域的油样可能有三类：原生的未熟油，是沉积岩中的有机质主要是可溶有机质在其成烃演化达到干酪根热降解成烃门槛之前所生成的石油（黄第藩，2003）；次生的生物降解原油或遭“蒸发分馏作用”的残留油和混源油。

四、未混源和蚀变原油正庚烷值与 C_{29} 甾烷 20S/（20S+20R）的相关性

原油次生蚀变和混源是使原油“较重”和“较轻”组分的成熟度不一致的重要因

素，将已知生物降解油和正构烷烃系列完整检出25-降藿烷的样品删除，另将C_{29}甾20S/(20S+20R)≥0.55但正、异庚烷值分别≤30和2的样品，0.55>C_{29}甾20S/（20S+20R）≥0.3但正、异庚烷值分别≥30和2的样品，以及正、异庚烷值分别≤18和1的样品，落入Thompson划分的“Biodegraded”区域但C_{29}甾20S/（20S+20R）≥0.3的样品都剔除，剩余114个油样做C_{29}甾20S/（20S+20R）与正庚烷值的相关图（6-11），由图可见，两参数间可能存在一定程度的正相关关系。诚然，数据的删除带有主观随意性，未考虑干酪根类型对正、异庚烷值的影响，谨供参考吧。

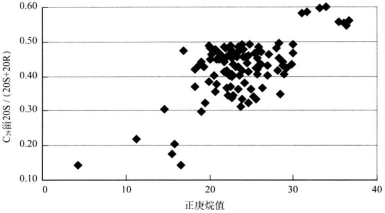


图6-11　114个油样的C_{29}甾20S/（20S+20R）与正庚烷值的相关图

五、用正、异庚烷值划分原油成熟度的建议

用正、异庚烷值划分原油成熟度时，划分的依据很重要，Thompson（1979）用超过2000个新鲜岩屑和井壁取心样，1983年又报道76个原油样按正、异庚烷值将其成熟度分为三类，另加一类生物降解共分四类（表6-1）。这是按源自Ⅲ型干酪根油样和烃源岩经历的最高受热温度分类的，提出的参数是经验数据统计的结果，有一定的可信度，现用生物标志化合物的成熟度参数与其对照，使可信度有所提高，但这两类成熟度参数都受多因素的影响，其结果不是很精确，故用它们来划分成熟度界限时似宜“粗”不宜“细”。建议将原油成熟度分成“未熟”、“低成熟＋成熟”和“高—过成熟”三类，基本上沿用Thompson（1983）的划分标准，根据本书提供的生物标志化合物成熟度参数C_{29}甾20S/（20S+20R）和中国海、陆相原油的正、异庚烷值数据对原标准作了修改和补充（表6-5）。

表6-5　原油成熟度划分表（引自Thompson，1983有修改）

原油成熟度分类	成熟度参数		
	正庚烷值	异庚烷值	C_{29}甾20S/（20S+20R）
高—过成熟	≥30	≥2	≥0.55
低成熟、成熟	18～30	1～2	0.30～0.55
未成熟	0～18	0～1	≤0.3

六、小结

（1）正、异庚烷值标示原油成熟度的范围大于 C_{29} 甾 20S/（20S+20R）生物标志物成熟度参数。Thompson 用正、异庚烷值划分的“Super Mature”、“Normal Paraffinic + Mature”区域分别属高、过成熟、低熟、成熟原油的范围，落入“Biodegraded”区域的油样可能有三类：原生的未熟油；已遭蚀变的原油（包括生物降解原油或遭“蒸发分馏作用”的残留油）和混源油。

（2）原油次生蚀变和混源是使原油“较重”和“较轻”组分的成熟度不一致的重要因素，次生蚀变作用包括生物降解、水洗、蒸发分馏、高温硫酸盐还原反应（TSR）等都会严重影响原油的正、异庚烷值。

（3）生物降解油的正、异庚烷值较高不在 Thompson 划分的“Biodegraded”区域内，与生物标志物组成中见到 25- 降藿烷但正构烷烃系列完整相似，均可作为推测油藏可能存在二次注入的依据。

第二节　关于金刚烷成熟度参数的讨论——以莺琼盆地原油成熟度的探索为例

一、金刚烷成熟度参数的由来

陈军红等（1996）提出 1- 甲基单金刚烷和 4- 甲基双金刚烷由于甲基位于“桥”碳，故具有比相应的“季碳”甲基取代化合物较高的热稳定性。根据上述的热稳定关系，比值 MAI=1–MA/（1–MA+2–MA）和 MDI=4–MD/（1–MD+3–MD+4–MD）应该随原油和生油岩所承受热力的增加而增加，故可作为成熟度指标，即比值越大，成熟度越大。使用这个金刚烷类化合物的指标评价了塔里木盆地凝析油具有很高的成熟度，相应的 R_o 为 1.6% ~ 1.7%，莺—琼盆地的凝析油 R_o 为 1.6% ~ 2.0%。

二、国内外应用金刚烷成熟度参数的报导

Li 等（2000）报导，在中国鄂尔多斯盆地中部气田下奥陶统马家沟组的烃源岩抽提物中，甲基双金刚烷指标（MDI）范围是 40% ~ 65%。在高成熟部分（$R_o > 2.0\%$），MDI 指标的变化不大，MDI 与 R_o 之间或者 MDI 与深度之间并无线性的相关关系，这表明与陈军红等（1996）的观点相反（Peters，2005）。

曾凡刚等（1998，2000）用甲基双金刚烷指标（X_{MD} 即 MDI）研究下古生界海相碳酸盐岩的热成熟度，样品共 21 个，其中塔里木、鄂尔多斯、华北盆地下古生界碳酸盐岩样 10 个，塔里木盆地泥岩样 9 个，鄂尔多斯盆地的煤和白云岩含沥青样各 1 个。岩样的 R_o 值来自镜质组反射率数据 1 个、沥青换算的镜质组反射率数据 5 个、类镜质组反射率数据 9 个，此外，华北盆地 6 个下古生界碳酸盐岩样的 R_o 值测定方法文中未加注明。用不同的物质（镜质组、沥青、类镜质组）测定的结果，折算成 R_o 值的误差是很大的，严重影响了所得成果的可信度。

陈致林等（2008）用济阳凹陷古近系沙四段中下部六块烃源岩（岩心）样（深度由 3819 ~ 5647.4m，岩性一致，均为盐湖相含膏泥岩）组成一个成熟度剖面。济阳凹陷是中国

东部中—新生代陆相断陷盆地，构造活动相对简单。古近系烃源岩的成熟度主要与深度有关，因而是研究 MDI 成熟度参数的有利地区，表 6–6 是东营凹陷烃源岩 MDI 与 R_o 的关系，MDI 与 R_o 的相关系数高达 0.9913，丰深 2 井烃源岩双金刚烷丰度随深度变化见图 6–12。

表 6–6　东营凹陷烃源岩 MDI 与 R_o 的关系

井名	层位	深度（m）	有机碳（%）	氯仿沥青"A"（%）	Pr/Ph	现今地温（℃）	MDI（%）	R_o（%）
丰深 1	Es_4	3819.0	2.31	0.3212	0.84	144	含量低	0.70
丰深 2	Es_4	3972.3	2.39	0.2396	0.47	149	29	0.95
丰深 2	Es_4	4298.0	0.66	0.1891	0.70	160	34	1.17
丰深 2	Es_4	4499.2	0.81	0.0727	0.55	167	38	1.24
丰深 2	Es_4	4769.7	1.05	0.0082	0.64	176	43	1.46
丰深 2	Es_4	5647.4	0.62	0.0092	0.32	206	61	1.95

注：R_o 为岩石实测镜质组反射率。

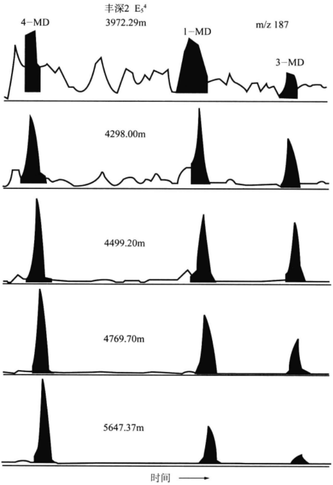


图 6–12　丰深 2 井烃源岩双金刚烷随深度变化图

本书尚做了用双金刚烷区分有机质类型的尝试，挪威 Schulz（2001）首次发现Ⅱ型的海相硅质碎屑岩富含 4，9– 二甲基双金刚烷，碳酸盐岩富含 4，8– 二甲基双金刚烷，而Ⅲ型的碳质泥岩和煤富含 3，4– 二甲基双金刚烷，其相对含量可以区分不同的有机质类型。济阳坳陷Ⅰ—Ⅱ$_1$型样品为深灰色泥岩、黑色灰质泥岩；Ⅲ型样品为灰绿色泥岩、碳质泥岩和煤；湖相碳酸盐岩、含膏泥岩样品为Ⅰ型，成熟度范围 R_o 为 0.93%～1.20%。研究发现，济阳坳陷湖相沉积的Ⅰ—Ⅱ$_1$型泥岩的二甲基双金刚烷分布特征与国外海相硅质Ⅱ型烃源岩非常一致。湖相碳酸盐岩样品与海相碳酸盐岩样品非常接近，湖相含膏泥岩（义深 6 井）接近碳酸盐岩。煤和碳质泥岩等Ⅲ 型样品符合率更高（图 6–13），看来这些二甲基双金刚烷指标尚可有效地划分有机质类型。

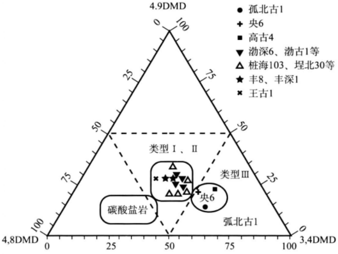


图 6–13　二甲基双金刚烷判别凝析油有机质类型三角图（图版引自 Schulz，2001）

陈致林等（2008）认为金刚烷指标不仅可以解决在高演化阶段其他生物标志物指标已达到异构化终点无法判定烃源岩和原油成熟度等难题，而且还可以判别高成熟油气和烃源岩的有机质类型。尤其对缺乏镜质体的Ⅰ—Ⅱ$_1$型烃源岩，用金刚烷判别其热演化程度和类型无疑是一种有效的手段。

三、金刚烷成熟度参数双金刚烷指标 MDI 的验证

用模拟实验或烃源岩的成熟度剖面来验证陈军红提出的金刚烷成熟度参数的可信度是很重要的。

蒋助生等（1998）用莺—琼盆地不同层位的烃源岩做模拟实验（图 6–14），实验结果发现不同层位样品双金刚烷指标 MDI 与 R_o 呈现不同的相关关系，崖 35–1–1 井莺歌海组的样品两者为正相关，而陵水组、崖城组样品则基本为负相关，说明 MDI 指标作为成熟度参数的可靠性有待进一步探讨[1]。

---

[1] 潘贤庄、蒋助生、王培荣等，1998，莺琼盆地天然气成因及气源研究，“九五”国家重点科技攻关项目 95—110—07—01—01 研究报告，中国海洋西部石油公司、石油勘探开发研究院廊坊分院、江汉石油学院。

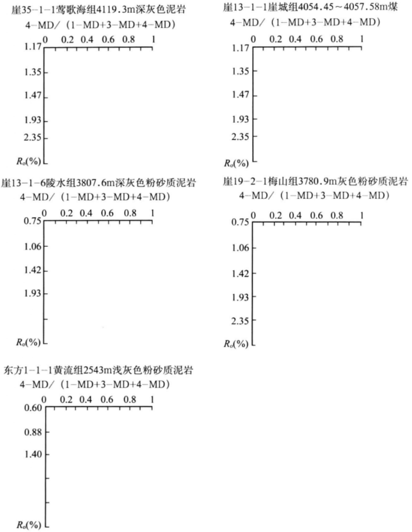


图 6−14 双金刚烷指标与 R_o 关系图（引自蒋助生等的模拟实验成果）

王培荣等（1998）从莺—琼盆地 11 口井中选取岩心样品 13 个，岩屑样品 4 个，组成井深范围在 1241 ～ 5330.04m、R_o 为 0.41% ～ 1.42% 的成熟度剖面（图 6−15），岩样经低温（<10℃）抽提和饱和烃分离，并加二十烯作为内标进行 MID/GC/MS 分析，其结果如下[❶]：

（1）17 个样品中都清晰地检出金刚烷系列化合物，在未成熟—低成熟岩样中检出单、双、…金刚烷类化合物，说明它们不一定是成岩过程中处于高温条件下才能形成的产物，它们在低温条件下同样能形成，它们的形成除受温度影响外，尚可能受沉积环境等的控制。

（2）前人提出的金刚烷成熟度参数 MAI 和 MDI 在本研究成熟度剖面样品中与 R_o 间无良好的相关关系（见图 6−16），相关系数均小于 0.4，说明这两个成熟度参数有效性不高，

❶ 王培荣、朱杨明等，1998，莺琼盆地原油（凝析油）及烃源岩生物标志物研究，“九五”国家重点科技攻关项目 95—110—07—02—01 研究报告，江汉石油学院、南海西部石油公司。

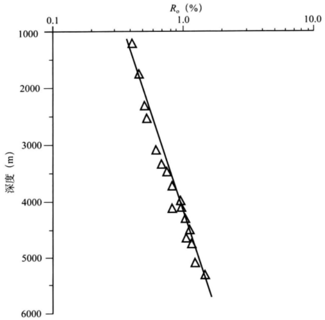


图 6–15　17 个金刚烷分析岩样的井深与 R_o 的关系图

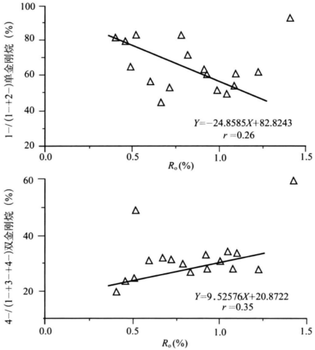


图 6–16　17 个成熟度剖面样品中 1–/（1–+2–）甲基单金刚烷和 4–/（1–+3–+4–）甲基双金刚烷与 R_o 的关系图

将它作为唯一的成熟度参数将莺—琼盆地凝析油成熟度确定为 R_o 大于 1.5% 是不可信的。

(3) 在 17 个莺—琼盆地成熟度剖面样品的分析数据中未能发现新的可能有效的金刚烷成熟度参数。

由上可知，验证结果说明陈军红（1996）提出的两个金刚烷成熟度参数在莺—琼盆地的应用存在疑问。

四、莺—琼盆地原油成熟度的探索（潘贤庄，蒋助生，王培荣等，1998）

由于莺—琼盆地凝析油的成熟度曾做过许多研究，大体上有两种不同的观点：

(1) 莺—琼盆地凝析油成熟度很高，它们是高演化阶段的产物，R_o 大于 1.5%，但也有低熟油混入，主要依据是莺—琼盆地的地温梯度高，气干、油轻，采用的地球化学成熟度参数是陈军红（1996）提出的金刚烷参数。

(2) 莺—琼盆地凝析油成熟度主要处于成熟—低熟之间，R_o 多在 0.7% ~ 1.1% 之间。主要依据是正、异庚烷值、甲基菲指数和生物标志物参数等与地球化学有关的成熟度指标。

由于持第一种观点的没有解释为什么凝析油是高成熟阶段的产物，而常用的地球化学参数指示的成熟度却在成熟—低熟之间。而持第二种观点也未能解释为什么在莺歌海盆地地温很高的条件下，却生成了成熟度处在成熟—低熟之间的凝析油，双方各抒己见，无法统一认识。

为了解决上述各择其是、相互矛盾的现象，蒋助生、王培荣等（1998）采用莺—琼盆地烃源岩分别做模拟实验和成熟度剖面研究金刚烷参数与 R_o 的关系，以检验陈军红等（1996）提出的金刚烷成熟度参数用于莺—琼盆地的可靠性，并用多参数综合研究的思路，全面评价凝析油各组成段的成熟度，即采用正、异庚烷值、轻烃 Mango 参数、甲基菲指数、C_{29} 甾烷异构化比值，分别评价凝析油的较轻组成段、中等分子量组成段以及较重组成段，结合地质资料进行综合研究，以判断莺—琼盆地凝析油的成熟度。

1. 莺—琼盆地的地质背景（张启明，1993）

莺—琼盆地位于南海北部西缘海域，面积约 16×10^4km²，其中莺歌海盆地位于海南岛与越南之间的海域，呈北西向展布，琼东南盆地位于海南岛与西沙群岛之间海域，略呈北东向展布，莺、琼两盆地之间的界限不明显，地质上常以 1 号断层为界，它们是两个彼此相连、关系密切又各具明显特色的沉积盆地，是在被动大陆边缘不稳定克拉通基础上发育起来的新生代含油盆地。

莺歌海盆地是一个年轻快速沉降的沉积盆地，面积约 12×10^4km²，平面上呈北西走向的不太规则菱形状，是在红河断裂右旋走滑和伸展的双重运动机制下所形成的。由于软流圈上涌，盆地平均地温梯度高达 4 ~ 4.4℃ /100m，盆地中心发育异常高压和泥底辟构造。盆地两翼发育有两条北西向的右旋走滑基底大断裂，东北部为 1 号断裂，长大于 290km，西南部为黑水河大断裂，长约 150km。盆地内断层与构造较少，大致发育有北西和北东向两组构造，以北西向为主，以两大断裂为界，将盆地划分成三个二级构造：东北部斜坡；中部坳陷；西南部斜坡。中部坳陷中部有呈雁行排列的五排泥拱背斜带，形态各异，断开层位不一，以垂直运动为主。

琼东南盆地是古近纪形成的陆缘拉张盆地，面积约为 4×10^4km²，纵向上具明显的下部断陷、上部坳陷的特征，平均地温梯度为 3.5 ~ 4.25℃ /100m。盆地构造上可划分为二隆三坳，它们又可进一步划分为崖北凹陷、崖城凸起、崖南凹陷等 20 个二级构造单元。

从地层层序及沉积特征分析，莺歌海与琼东南盆地是互相连通的，它们的沉积相类型和储集体的类型都差不多，都有几次大的海侵、海退过程，时间上相一致，可进行对比。

莺—琼盆地充填了万余米的古近—第四纪沉积，从下往上有：

始新统、渐新统崖城组、上渐新统—下中新统陵水组、下中新统三亚组、中新统梅山组、上中新统黄流组、上新统莺歌海组、第四系。

迄今，琼东南盆地已钻揭新近系海相沉积和古近系渐新统崖城组陆相含煤层系。莺歌海盆地由于第四系和新近系海相沉积厚度巨大，仅钻揭部分中新统梅山组以上地层。

根据沉积特征和研究成果，认为古近系始新统湖相泥岩、崖城组海相泥岩和滨海沼泽相含煤地层、新近系梅山组和三亚组海相泥岩以及新近系莺—黄组海相泥岩可以成为莺—琼盆地油气的烃源岩。

2. 莺—琼盆地原油/凝析油的成熟度参数

表 6–7 列出了22个原油/凝析油样品的成熟度参数，由表可见，用 BeMent 公式 $℃_{温度}$=140+15[ln（2，4–DMP/2，3–DMP）]（Mango，1997）计算得到的成烃温度（T_{emp}）折算的镜质组反射率值 R_m（Mukhopadhyay，1994）在 0.8% ~ 1.0% 之间，表明凝析油可能是成油高峰期的产物，其中崖 13–1 凝析油的 R_m 分布范围为 0.88% ~ 0.92%，莺歌海盆地乐东区为 0.79% ~ 0.94%，莺歌海东方区为 0.84% ~ 0.88%，三者相差不大。由 MPI–1 计算所得的 R_c 在 0.69% ~ 0.93% 之间，均小于 1%：其中崖 13–1 凝析油 R_o 分布在 0.71% ~ 0.90%，莺歌海乐东区为 0.77% ~ 0.93%，东方区为 0.69% ~ 0.74%，相比较乐东区凝析油的成熟度稍高些。用 MPI–3 计算所得的 R_{c3} 值比用 MPI–1 计算值普遍要高些，但除东方 1–1–3 井 DST1 的 R_{c3} 值为 1.29% 外，其余也均在 1% 左右，可见由甲基菲参数类反映凝析油“中段”的成熟度亦在成油的高峰阶段。凝析油的生标成熟度参数反映了“较重”组分的成熟度面貌，莺歌海凝析油的 C_{29} 甾烷 20S/（20S+20R）比值在 0.13 ~ 0.47 之间，表明泥拱带凝析油中包含有低熟的成分。崖 13–1 各凝析油的 C_{29} 甾烷 20S/（20S+20R）成熟度参数分别为 0.45 ~ 0.52，C_{29} 甾 ββ/（αα+ββ）分别为 0.48 ~ 0.62，对应的 R_o 值约在 0.8% ~ 1.0% 范围内，与甲基菲指数、轻烃参数反映的成熟度基本一致。

表 6–7　22 个原油/凝析油样品的成熟度参数表

盆地	油区	异庚烷值	正庚烷值	T_{emp}（℃）	R_m（%）	MPI–1	R_{c1}（%）	MPI–3	R_{c3}（%）	C_{29} 甾 20S/（20S +20R）	C_{29} 甾 ββ/（αα+ββ）
莺歌海	东方区	0.90 ~ 1.04	13.1 ~ 21.4	122 ~ 126	0.84 ~ 0.88	0.53 ~ 0.61	0.69 ~ 0.74	0.80 ~ 2.02	0.92 ~ 1.29	0.13 ~ 0.42	0.25 ~ 0.51
	乐东区	0.65 ~ 0.98	12.1 ~ 18.2	118 ~ 130	0.79 ~ 0.94	0.67 ~ 0.93	0.77 ~ 0.93	0.88 ~ 1.35	0.94 ~ 1.09	0.21 ~ 0.47	0.24 ~ 0.45
琼东南	崖 13–1	1.10 ~ 1.41	12.3 ~ 17.6	126 ~ 129	0.88 ~ 0.92	0.52 ~ 0.84	0.71 ~ 0.90	0.91 ~ 1.54	0.95 ~ 1.14	0.45 ~ 0.52	0.48 ~ 0.62

注：T_{emp} 为用 BeMent 公式推测的成烃温度；R_m 为根据 T_{emp} 推测的原油成熟度；MPI–1 为甲基菲指数（Radke，1987）；R_{c1}=0.6MPI–1+0.37；MPI–3 为（3–+2–）/（9–+1–）甲基菲；R_{c3}=0.3MPI–3+0.68。

3. 影响原油（凝析油）成熟度的地质因素

1）高温、高压对油气生成的影响

油气生成是按照一般化学反应动力学的规律进行的，动力学方程指出，有机物质转化率受时间的影响是线性的，而温度的影响是指数的，两参数的影响可以互相抵消（蒂索，威尔特，1989）。这说明在年轻的盆地内油气的生成比古老的盆地需要更高的温度，而且，当加热有机质的速率变更时，“油窗”的 R_o 值范围也要变动。Welte（1986）报道，当加热有机质的速率大于 6℃ /Ma 时，生油高峰期的 R_o 为 0.6% ～ 0.65%；当加热有机质的速率减慢时，“油窗”的 R_o 值变宽，在加热有机质的速率为 1 ～ 2 ℃ /Ma 时，生油高峰期的 R_o 为 0.75%；小于 1℃ /Ma 时，R_o 为 0.9%。图 6–17 是煤岩学中一张经典的表示煤化作用的煤级、温度和时间关系的 Karweil 图解（赵师庆，1991），由图可见，当有效加热时间为 10Ma，加热温度为 180℃时，煤的平均 R_o 值略低于 1%。若有效加热时间小于 10Ma 时，则需要更高的加热温度，才能使煤达到相同的平均 R_o 值。此外，由地质盆地的资料证明高压对有机质成熟度有抑制作用（镜质组反射率、T_{max}、蒙皂石—伊利石转换）（Carr，1997）。

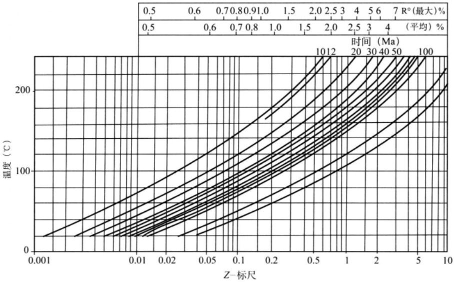


图 6–17　表示煤化作用的煤级、温度和时间关系的 Karweil 图解（经 Bostick Teichmuller 补充，1771）

莺—琼盆地为年轻的海相沉积盆地，沉降快、沉积厚，导致其具高温高压的特征，张泉兴、张启明（1993）认为，作为保守的估计，油气运移开始于第四纪，李雨梁等（1993）报告，油气是在距今约 1Ma 左右进入崖 13–1 储层的，这些在高热流、高压作用下近期生成的油气，若与经历的地热温度相同但处于正常热流、正常压力作用下，经历了较长地质时期生成的油气相比，必然表现出具相对低得多的成熟度和 R_o 范围更窄的生油窗。

图 6–18 是乐东 30–1–1A 井的压力、温度和 R_o 剖面图，由图可见，井深 4500m 处，井底温度已高达 230℃左右，井底压力已近 4MPa，而此处岩样的 R_o 值仅为 1.1% 左右，远远低于在正常地温梯度、正常压力、正常沉积速率下时对应的 R_o 值。

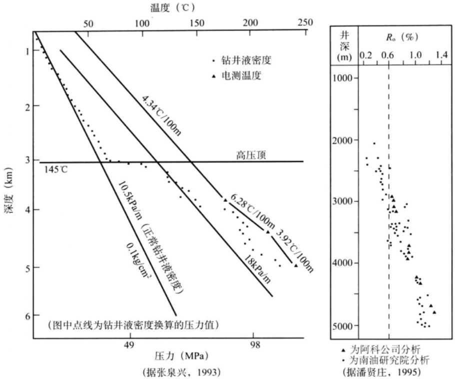


图 6-18 乐东 30-1-1A 井的压力、温度和 R_o 剖面图

莺—琼盆地油气是在近期（1Ma 至几 Ma）、高温高压条件生成的，这是研究莺歌海盆地油气成熟度时，必须首先考虑的地质背景，有悖于这个地质背景，只根据不可靠的金刚烷成熟度参数得出莺—琼盆地凝析油 R_o 大于 1.5% 的结论是不可信的。

2）“蒸发分馏效应”对油气性质的影响

莺歌海盆地所发现的油气主要为凝析油，气为干气，那么它们的成熟度是否一定已经历了成油晚期，R_o 高达 1.5% ～ 2% 呢？不一定，煤成油大都是轻质油气，如吐哈盆地的凝析油 R_o 一般小于 0.8%（程克明等），塔里木盆地柯克亚凝析油、气田的凝析油（蒸发分馏效应成藏）R_o 为 0.9% ～ 1%，所以，研究莺歌海盆地原油凝析油成熟度时，还必须考虑其特殊的成藏机制，“蒸发分馏效应”是莺歌海盆地油气藏成藏模式的重要特点之一（详见第八章第一节）。

4. 认识和结论

（1）在未成熟—低成熟岩样中检出单、双、…金刚烷类化合物，说明它们不一定是成岩过程中处于高温条件下才能形成的产物，它们在低温条件下同样能形成，它们的形成除受温度影响外，尚可能受沉积环境等的控制。

（2）金刚烷成熟度参数 MAI=1-/（1-+2-）甲基单金刚烷和 MDI=4-/（1-+3-+4-）甲基双金刚烷用在莺—琼盆地研究凝析油成熟度是不可信的。

（3）用单一参数研究烃源岩或原油的成熟度是不可取的，必需用多个参数互相验证，并结合地质背景进行综合研究。莺—琼盆地油气是在近期（1Ma 至几 Ma）、高温高压条件下生成的，若与经历的地热温度相同但处于正常热流、正常压力作用下，经历了较长地质

时期生成的油气相比，必然表现出具相对低得多的成熟度和 R_o 范围更窄的生油窗。

（4）莺—琼盆地凝析油的主体是煤成油且经历了蒸发分馏作用而形成的，主体是成油高峰期的产物，但有程度不同的未熟—低熟油混入或称之谓“污染”。

五、金刚烷作为成熟度参数的讨论

在高—过成熟区域，C_{29} 甾 20S/（20S+20R）参数已达平衡值而失效，甲基菲指数值会出现倒转，在该区域有效的成熟度参数是地球化学家梦寐以求的。

迄今关于用金刚烷作为成熟度参数的报导均为我国的研究成果，没有一篇用国外样品验证金刚烷成熟度参数有效性的文献报导，Peters 等（2005）认为有许多金刚烷类化合物的成熟度参数被建议用来判识高成熟样品的成熟度，但其实用价值尚不明朗。

综观国内的报导有几点通病，现提出来作一讨论：①用 R_o 值作为金刚烷成熟度参数的基准，R_o 值是测定镜质组反射率而得到的成熟度参数值，在下古生界缺乏镜质组的海相碳酸盐岩中是无法测定的，相关系数极高的 MAI、MDI 与 R_o 的关系图其可靠性值得怀疑。用其他不同的物质（沥青、类镜质组等）测定的结果，折算成 R_o 值的误差很大，严重影响所得成果的可信度。含膏泥岩样测定 R_o 值也是较困难的，仅根据测得的 R_o 值，缺乏其他成熟度参数如 T_{max} 等的验证，其可靠性也尚有需商榷之处，如古近系沙四段距今年龄约 50Ma（引自英汉石油技术词典第二版，1996），现今温度为 144℃条件下，R_o 值仅 0.7% 是否准确？②都是仅用单参数来研究成熟度，对其他成熟度参数值，凡是与金刚烷参数值有矛盾的即弃之不顾，这是不科学的。③不重视模拟实验或用成熟度剖面来验证 MAI、MDI 参数的可行性或局限性。

笔者认为金刚烷成熟度参数 MDI 在局部的层段、范围内可能有效，但绝不宜作为一个可靠的成熟度参数推广使用。

挪威 Schulz（2001）首次发现Ⅱ型的海相硅质碎屑岩富含 4，9- 二甲基双金刚烷，碳酸盐岩富含 4，8- 二甲基双金刚烷，而Ⅲ型的碳质泥岩和煤富含 3，4- 二甲基双金刚烷，其相对含量可以区分不同的有机质类型。在济阳坳陷湖相沉积的Ⅰ—$Ⅱ_1$ 型泥岩的二甲基双金刚烷分布特征与国外海相硅质Ⅱ型烃源岩非常一致。湖相碳酸盐岩样品与海相碳酸盐岩样品非常接近，湖相含膏泥岩（义深 6 井）接近碳酸盐岩。煤和碳质泥岩等Ⅲ型样品符合率更高，看来这些二甲基双金刚烷指标用于划分有机质类型值得注意。

第三节　2，4–DMP/2，3–DMP 和 BeMent 参数与原油成熟度关系的讨论

一、2，4–DMP/2，3–DMP 和 BeMent 成熟度参数的由来

Mango（1987，1990a）提出温度制约着中间体环丙烷（三元环）的优先开环而形成异庚烷，根据这一模式，提出 2- 甲基已烷 /3- 甲基已烷以及 2，4- 二甲基戊烷（2，4–DMP）/2，3- 二甲基戊烷（2，3–DMP）的比值为温度的函数，与时间及干酪根类型无关，其中后者对温度更为敏感。BeMent 等（1995）研究了不同时代的烃源岩和干酪根：Santa Maria 盆地的中新统烃源岩（II_S 型），尤因塔盆地的始新统烃源岩（I 型），墨西哥湾沿岸的白垩系烃源岩（II 型），Williston 盆地的泥盆系—密西西比系烃源岩（II 型）以及东

部沿海侏罗系的煤岩（III 型），利用烃源岩抽提物和依据盆地重建获得的每类烃源岩的最大埋深温度确定的镜质组反射率的计算值，来比较 2，4−DMP/2，3−DMP 比值与烃源岩最大埋藏温度的关系。根据这些计算，BeMent 等（1995）得出结论认为 2，4−DMP/2，3−DMP 比值与母质和加热速率无关而是对应于生烃的温度，用于校正 2，4−DMP/2，3−DMP 比值的烃源岩原始的 C_7 数据未曾发表，Mango（1997）用 1990b 发表的 2，4−DMP/2，3−DMP 分布和 BeMent 等（1995）发表计算所得温度（T）的分布推出：

$$T=140+15[\ln（2，4-DMP/2，3-DMP）]$$

为了佐证由 2，4−DMP/2，3−DMP 比值测定的 T 值，BeMent 等（1995）列举了几个在 T 和 API 密度之间具有良好相关性的大体上相互关联的原油样品实例。尽管这一研究具有潜在的意义，但已发表的验证 2，4−DMP/2，3−DMP 比值有效性的文献却寥寥无几（Peters 等，2005）。

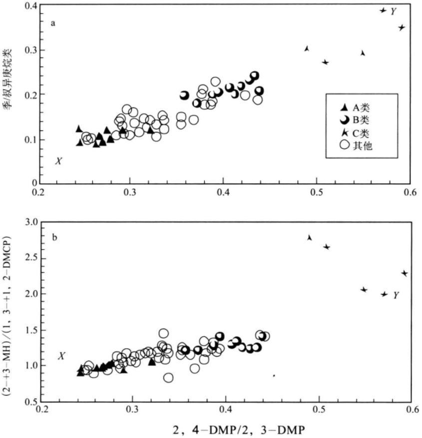


图 6−19　2，4−DMP/2，3−DMP 比值与其他 C_7 成熟度比值的关系图

Chung 等（1998）报道了采自北海 Beryl 及邻近油田的一组原油，依据原油的储集层位、井位、原油轻烃单体烃碳同位素值和轻烃分析资料结合地质背景，将样品分成 A、B、C 和其他四类。A 类有 11 个油样，它们主要源自有机质丰度很高的海相 Kimmeridge 页岩，为临界成熟；B 类有 13 个油样，是混源油，既有海相 Kimmeridge 页岩的贡献，又有不少

的气和轻质烃源自陆相的 Heather 层；C 类为 5 个高成熟的凝析油样品，它们主要源自非海相的烃源岩，另有两个油样，称之为 X 和 Y，X 的特殊处是唯有该油样的 Pr/Ph 值为 0.98（Beryl 及邻近油田油样 Pr/Ph 平均值为 1.4±0.3），Y 是 C 类之一，它是同位素值最重、热成熟度最高的油样，API 达 33.4；Beryl 及邻近油田剩余的其他油样或是混源油或混有来自本地有机质丰富的 Kimmeridge 页岩的贡献。他们发现 2，4–DMP/2，3–DMP 这个比值与其他轻烃的成熟度比值（如 C_7 季碳 / 叔碳）具有良好的相关性（图 6–19）。

但与 C_{15+} 生物标志化合物的成熟度参数 $T_s/(T_s+T_m)$、MPI–1、4–/（4+1）–DMBT 的相关性不是很好（图 6–20）。

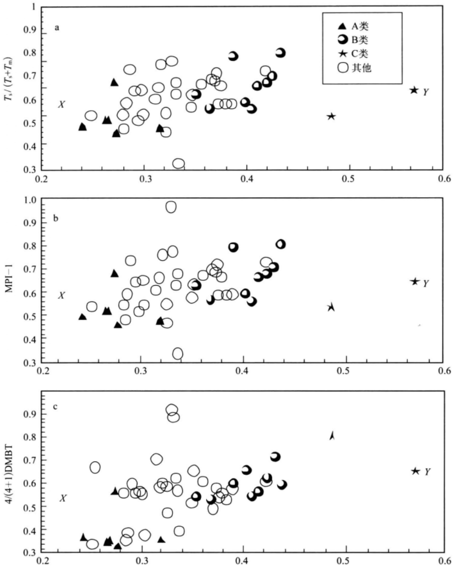


图 6–20　2，4–DMP/2，3–DMP 与部分 C_{15+} 生物标志物成熟度参数间的相关图

图 6–21 是他们还观测到 2，4–DMP/2，3–DMP 比值与很多母源参数（如姥 / 植比、全油 $\delta^{13}C$）之间存在着良好的相关性，由于存在混源的油样，若只观察单一类型的油样则相关性更好。

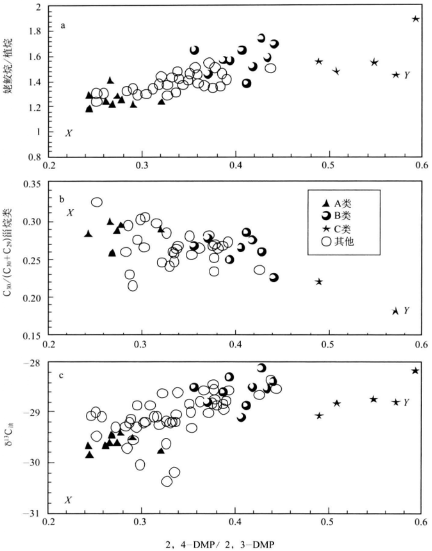


图 6–21　2，4–DMP/2，3–DMP 与部分母源参数间的相关图

他们得出结论，认为 Beryl 及邻近油田的原油是混源油，由源自 Kimmeridge 页岩组低—中等成熟度的原油，源自更具陆相特征的 Heather 组的中等—高成熟度的原油以及源自侏罗系煤的高熟凝析油所共同组成。通过检测轻烃特定组合对之间 $\delta^{13}C$ 同位素的变化，Chung 等（1998）排除了有机相变化对其的影响并证明 2，4–DMP/2，3–DMP 比值指示热成熟度。

Jarvie（2001）发表了 Williston 盆地原油的 C_7 数据，挑选这些原油用于检测是因为无任何证据表明它们曾经历过储层内的混合、大范围的纵向运移或次生蚀变，这些数据表明 API 密度和 T 之间具有相关性（图 6–22）(Peters 等，2005)。

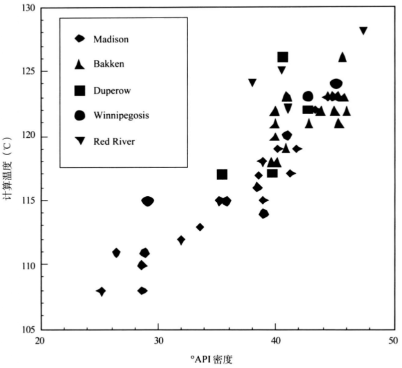


图 6–22　Williston 盆地原油的 API 值和 T 之间具有相关性（据 Jarvie，2001）

二、原油 2，4–DMP/2，3–DMP 比值与 C_{29} 甾烷 20S/（20S+20R）的对比

取自中国各主要油气区的 232 个未经生物降解作用的陆相和海相原油样品，原油样品按生物标志物成熟度参数 C_{29} 甾烷 20S/（20S+20R）分成未成熟、低熟、成熟和高成熟三类，将其与 2，4–DMP/2，3–DMP 比值的关系示于图 6–23，由图可见，2，4–DMP/2，3–DMP 比值与生标成熟度参数 C_{29} 甾烷 20S/（20S+20R）之间似乎未见良好的相关关系，但是：C_{29} 甾烷 20S/（20S+20R）≤ 0.25 的 10 个未熟油（黄第藩等，2003），其 2，4–DMP/2，3–DMP 比值由 0.03 ~ 0.28，平均为 0.18；117 个 C_{29} 甾烷 20S/（20S+20R）为 0.26 ~ 0.45 低熟油样的 2，4–DMP/2，3–DMP 比值由 0.03 ~ 0.60，平均为 0.25；105 个 C_{29} 甾烷 20S/（20S+20R）为 0.46 ~ 0.60 成熟—高熟油样的 2，4–DMP/2，3–DMP 比值由 0.1 ~ 0.77，平均为 0.31。随着原油成熟度的升高，2，4–DMP/2，3–DMP 比值有上升的趋势，由于样品中可能有不少混源油存在，因此，判断 2，4–DMP/2，3–DMP 比值与生标成熟度参数 C_{29} 甾烷 20S/（20S+20R）之间的相关关系尚为时过早。

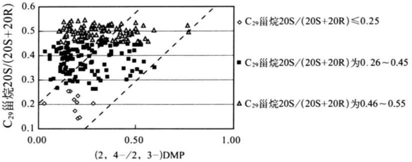


图 6-23　232 个原油样 2，4-DMP/2，3-DMP 比值与 C_{29} 甾烷 20S/（20S+20R）的关系图

第七章　轻烃参数在判识物源和沉积环境方面应用的讨论

第一节　常用轻烃参数在判识物源应用中需注意的问题

一、正、异庚烷值与干酪根类型相关性的讨论

K. F. M. Thompson 于 1979 年发表“地下沉积物中的轻烃”提出正、异庚烷值，除指出它们与沉积岩在埋藏史中遭受的最高温度有关，可作为沉积岩后成作用程度的指标外，还指出约 200 个随机选择的沉积岩轻烃抽提物数据显示，原油的正、异庚烷值与其烃源岩的干酪根类型有关，据此可用来区分原油母岩的干酪根类型。图 7−1（Thompson，1983）是 76 个原油样的正庚烷和异庚烷值分布与其烃源岩干酪根类型的联系。

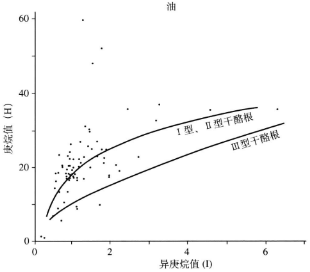


图 7−1　76 个原油样的正庚烷和异庚烷值分布与其烃源岩的干酪根类型（引自 Thompson，1983）

他是据多数产自美国西北部的 76 个海相油样统计的成果，Peters 等（2005）将国外其他不同地区的数据投入至 Thompson 图中，如图 7−2 所示，其分布远超过 Thompson 发表样品的分布范围。

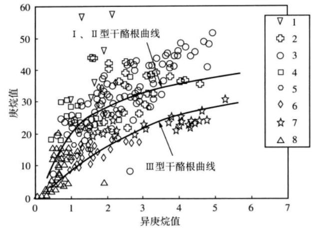


图 7–2　不同地区不同类型干酪根样品的正、异庚烷值分布图（引自 Peters 等，2005）

1—奥陶纪原油，产自美国密执安盆地，源自富含 G.prisca（黏球藻）的干酪根；2—阿拉巴马州原油，源自侏罗纪的 Smackover 碳酸盐岩层，含 $Ⅱ_S$ 型干酪根富硫Ⅱ型干酪根；3—中东原油来自伊朗、伊拉克、科威特，主要源自侏罗纪、白垩纪的碳酸盐岩和泥灰岩，含 $Ⅱ_S$ 型干酪根；4—Brazil 原油，源自各种盐湖前期湖相烃源岩；5—北海原油，来自 Viking Graben 和 More 盆地，主要源自启莫里奇（Kimmeridge）泥岩，具来自下伏 Heather 层二次注入的贡献，为Ⅱ / Ⅲ型干酪根；6—来自大陆架的原油和凝析油，源自中—上侏罗统的 Verrill Canyon 前三角洲页岩，干酪根类型为Ⅱ / Ⅲ型；7—深部凝析油，是高成熟的，源自干酪根类型为Ⅱ / Ⅲ型的 Tuscaloosa 页岩；8—尼日尔滨海三角洲的原油，源自渐新统—中新统低成熟的三角洲前页岩，具丰富的陆源有机质输入，为Ⅱ / Ⅲ型干酪根

现将中国源自Ⅰ、Ⅱ型干酪根的大庆、吉林下白垩统烃源岩原油样 56 个，源自塔里木盆地下古生界海相烃源岩原油样 38 个，烃源岩属Ⅲ型干酪根的有吐哈、焉耆盆地煤系地层的原油样 15 个，塔里木盆地库车坳陷提尔根油样 7 个，共计 116 个，将它们的正、异庚烷值投入到 Thompson 和 Peters 等（2005）发表的图 7–2 中，得图 7–3。可见不同干酪根类型国内油样的正、异庚烷值分布与 Thompson 报导有相同的规律性，即烃源岩为Ⅰ、Ⅱ型干酪根的油样在Ⅲ型干酪根油样的上方，此外，与 Peters 等（2005）报导的结果一致，即其分布远超过 Thompson76 个油样的分布范围，中国原油相对于 76 个美国原油正、异庚烷值的分布区域有明显的移动，直接引用 Thompson（1983）发表的图 7–1 图版研究中国原油是不妥的，应参照图 7–3 作细致的综合研究。

在用原油的正、异庚烷值确定原油的干酪根类型时，与用来研究原油的成熟度一样，必须注意次生蚀变和混源的严重影响。

二、甲基环己烷参数与烃源岩干酪根类型关系的讨论

1. 参数的由来

胡惕麟、戈葆雄、张义纲等于 1990 年发表“源岩吸附烃和天然气轻烃指纹参数的开发和应用”一文，提出甲基环己烷指数（MCH）= 甲基环己烷（HCH）100/（$MCH+RCPC_7+nC_7$）和环己烷指数（CH）= 环己烷（CH）100/（CH+ 甲基环戊烷 $+nC_6$）。其中 $RCPC_7$ 为各种构型的二甲基环戊烷（即 1t3−、1c3−、1t2−、1，1− 二甲基环戊烷）和乙基环戊烷之和。

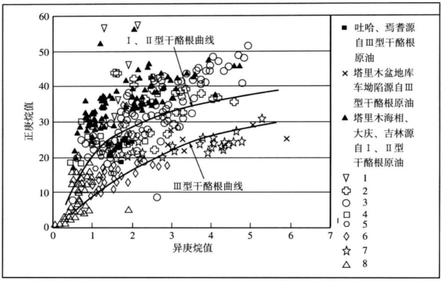


图 7−3　中国部分原油的正、异庚烷值数据点与 Thompson 发表美国原油数据点的对比

研究的样品共计 200 余件，气样（108 件）、岩心样（112 件）分别采自四川、华北和东北等地区。发现六员环烃在不同母质类型的烃源岩和天然气中有较明显的差异，同时还发现不同碳数的脂烃族组成（正、异和环烷烃）受生源母质类型的影响而存在一定的差异，松辽、阜新、华北和四川等地各种类型烃源岩吸附烃的 MCH 和 CH 指数的数据见表 7−1（胡惕麟等，1990）。

表 7−1　各种类型烃源岩吸附烃的 MCH 和 CH 指数的数据表（引自胡惕麟等，1990）

样品编号	地区或盆地	层位	沉积环境及烃源岩岩性	干酪根类型	母质类型参数			
					MCH 指数（%）	划分指标	CH 指数（%）	划分指标
1，2，3	松辽	K_2、K_1	较深、深湖相暗色泥质烃源岩	腐泥Ⅰ型（Ⅰ型）	26 ~ 34	< 35 ± 2	12 ~ 20	< 27 ± 2
4	四川	J_1z			35		21	
5，6，7，8，11，12	华北	Es_3，Es_1	浅湖—较深湖相暗色泥质烃源岩	腐泥Ⅱ型（Ⅱ型）	33 ~ 43	35 ~ 50 ± 2	9 ~ 20	
16，17	四川	J_1z			41 ~ 47		17 ~ 27	
9，10，13，15	阜新、松南	J_3			42 ~ 46		17 ~ 29	
27，39	松辽南	K_1d	滨湖—浅湖相暗色泥质烃源岩	腐殖型（Ⅲ型）	59 ~ 64	50 ~ 65 ± 2	41 ~ 43	> 27 ± 2
23，24	四川	J_1m			59 ~ 64		35	
22，21	阜新	J_3	沼泽—湖沼相暗色泥质烃源岩		64 ~ 71	> 65 ± 2	36 ~ 46	
37，38	四川	T_3x			70 ~ 82		44 ~ 56	
34，35	华北	C—P	滨海沼泽相		68		37 ~ 49	
44，45，46	华北	C—P	滨海沼泽相煤岩		69 ~ 73		44 ~ 55	
47，48，14，18	华北	O_2	浅海碳酸盐岩烃源岩	腐泥型（Ⅰ、Ⅱ型）	32 ~ 52	30 ~ 50 ± 2	15 ~ 22	< 27 ± 2
50，51，52，54，55	四川	T_3j	暗色灰质云岩、云质灰岩		37 ~ 43		17 ~ 26	

胡惕麟等（1990）提出由于六员环烃（甲基环己烷）主要来自高等植物的木质素、纤维素和糖类，它们是腐殖型母质干酪根的主要组成物，也就是说六元环烃主要来自腐殖型母质，五元环烃各种构型主要来自水生生物甾族类化合物和萜类化合物中的环状类脂体，直链烃正庚烷的母源较复杂，主要来自细菌和藻类，也可来自高等植物的链状类脂体。这些不同结构的环状和链状类脂体均是富氢结构的腐泥型母质（Ⅰ型和Ⅱ型干酪根）的主要组成物，因此三元图（图 7-4）中六元环烃（甲基环己烷）的相对含量可以正确地、清晰地反映出烃源岩不同的母质属性和类型特征。

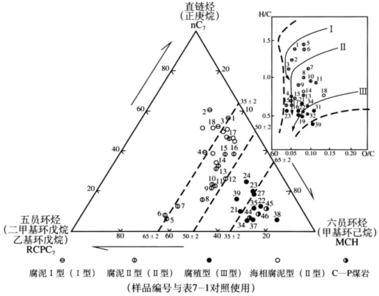


图 7-4　不同沉积环境、不同母质类型烃源岩甲基环己烷指数分布图（引自胡惕麟等，1990）

胡惕麟等（1990）据表 7-1、图 7-4 按甲基环己烷指数值分为四区：即甲基环己烷指数值小于 35±2 为较深湖—深湖相腐泥Ⅰ型烃源岩（Ⅰ型）；35±2 ～ 50±2 为浅湖—较深湖相腐泥Ⅱ型烃源岩（Ⅱ型）；50±2 ～ 65±2 为滨湖—浅湖相腐殖型烃源岩（Ⅲ型）；大于 65±2 为各种沼泽相、湖沼相腐殖型烃源岩和煤岩（Ⅲ型）。

胡惕麟等（1990）分析了我国东部地区几个主要产层天然气中轻烃的甲基环己烷指数（图 7-5），华北地区古近系沙河街组（Es）、松辽地区上白垩统松花江群（K_2）和四川地区下侏罗统大安寨组（J_1d）、下三叠统嘉陵江组（T_1j）及中三叠统雷口坡组（T_2l）等产层的天然气，甲基环己烷指数均小于 50±2，为腐泥型天然气。而其他层位如四川上三叠统须家河组（T_3x）、松辽地区下白垩统（K_1）或上侏罗统（J_3）以及鄂尔多斯地区下二叠统（P_1）等产层的天然气，甲基环己烷指数值大于 50±2，均属腐殖型气。因此，应用甲基环己烷指数三元图，可以成功地区分天然气源岩不同的母质类型，但是，天然气中液态的轻烃与气态天然气是否同源，天然气运移过程存在组分分馏和吸收轻重组分等因素的影响，因此，应用甲基环己烷指数三元图区分天然气源岩的母质属性时，应特别注意结合地质资料进行综合研究，排除上述因素干扰，以免得出错误的结论。

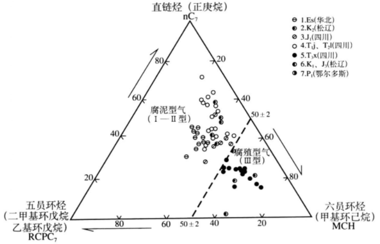


图 7–5　不同类型天然气甲基环己烷指数分布图（引自胡惕麟，1990）

2. 甲基环己烷指数有效性的讨论

用采自全国部分油区近 400 个原油样的甲基环己烷比值（表 7–2）对其有效性做一讨论。大庆、海洋东部公司、河南、吉林、江汉、胜利油田和塔里木下古生界海相油样的甲基环己烷比值平均值均小于 50，说明它们的烃源岩干酪根类型应以Ⅰ、Ⅱ型为主，这与这些油区烃源岩干酪根的主要类型是吻合的。而塔里木库车坳陷提尔根、依奇克里克等和吐哈、焉耆、东海的原油都源自煤系地层，烃源岩的干酪根类型为Ⅲ型，它们的平均甲基环己烷比值为 56.09，这与胡惕麟等（1990）提出的腐泥型和腐殖型划分标准 50±2 相吻。以上讨论说明甲基环己烷参数作为判识烃源岩干酪根类型的指标有一定的有效性，应注意的是该参数值可能受原油蚀变和混源的影响，这将在下述做进一步讨论。

表 7–2　全国部分油区近 400 个原油样的甲基环己烷比值分布表

油田	样品数	甲基环己烷比值		
		最小值	最大值	平均值
大庆	55	33.48	70.97	46.87
海洋东部	45	18.09	67.31	33.42
河南	18	35.31	56.48	41.71
吉林	6	32.99	43.43	38.27
江汉	28	16.74	52.90	33.49
胜利	42	23.42	56.68	40.18
塔里木海相	64	18.60	65.78	32.82
小计	258			38.11
塔里木陆相	103	12.45	84.45	53.94
吐哈、焉耆	25	50.77	64.21	54.36
东海	13	40.38	75.48	59.96
小计	141			56.09

3. 甲基环己烷参数与生物标志物物源参数 C_{27}/C_{29} 甾 20R 相关性的讨论

吐哈、焉耆盆地油样 16 个、江汉油田潜江组油样 10 个、胜利油田油样 30 个、青海油田油样 19 个、大庆、吉林油田油样 24 个、塔里木盆地海、陆相油样 19 个和海洋东部公司油样 23 个，共 168 个油样，即有原油轻烃分析数据又有原油饱和烃的 GC/MS 分析数据，对原油轻烃中具指示烃源岩干酪根类型的甲基环己烷指数，与具较重分子量的生物标志物物源参数 C_{27}/C_{29} 甾 20R 做一对比，由图 7–6 可见，16 个吐哈、焉耆盆地源自Ⅲ型干酪根煤系地层的原油样，甲基环己烷指数均大于 50，C_{27}/C_{29} 甾 20R 的比值平均为 0.15，说明其 C_{29}，24– 乙基 –ααα20R 胆甾烷的丰度远大于 C_{27}，ααα20R 胆甾烷，其物源应主要来自高等植物（Peters 等，2005），样品点分布在图 7–6 的右下方。胜利油田东营坳陷主力烃源岩层 Es_4上、Es_3下油样的烃源岩主要为Ⅰ型干酪根，Es_3中则主要为Ⅱ、Ⅲ型干酪根（Zhang L.Y.，2008），30 个油样的甲基环己烷指数均小于 50±2，属腐泥型干酪根（胡惕麟等，1990），与胜利油田东营坳陷烃源岩以Ⅰ、Ⅱ型为主相吻，它们的（C_{27}/C_{29}）24– 乙基 –ααα20R 胆甾烷比值分布在 0.42 ～ 2.59，平均为 1.00，表明油样中物源主要来自高等植物的 C_{29}，24– 乙基 –ααα20R 胆甾烷丰度较低，甚至远低于 C_{27}，ααα20R 胆甾烷，反映它们的物源可能主要来自藻类等低等水生生物，与甲基环己烷指数均小于 50±2 指示的腐泥型干酪根基本一致。在图 7–6 中胜利油田的 30 个油样点均分布在吐哈、焉耆盆地油样的左上方。其他江汉油田潜江组、青海油田、大庆、吉林油田、塔里木盆地海、陆相和海洋东部公司油样 C_{27}/C_{29} 甾 20R 比值的平均值为 0.73 ～ 1.31，甲基环己烷指数均小于 50±2，烃源岩为腐泥Ⅰ、Ⅱ型干酪根，它们也都分布在胜利油田油样处，这说明指示母源的轻烃参数甲基环己烷指数与生物标志物的物源参数 C_{27}/C_{29} 甾 20R 比值有一定相关性的趋势。

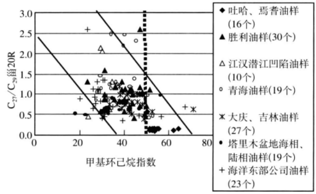


图 7–6　甲基环己烷指数与生物标志物物源参数 C_{27}/C_{29} 甾 20R 的对比图

4. 原油次生蚀变、混源对甲基环己烷指数的影响

原油次生蚀变包括生物降解、水洗、蒸发分馏、硫酸盐热化学还原反应（TSR）等，它们均会程度不同的影响 C_7 族组成的组成而影响甲基环己烷指数值，如在遭受生物降解时，正构烷烃优先被消耗 nC_7 变小，导致甲基环己烷指数变大，指数增加的幅度与生物降解的程度相关，轻烃数据库中 29 个生物降解油的甲基环己烷指数分布在 31.98 ～ 79.63，平均为 48.81，由于甲基环己烷指数公式内没有包括芳香烃的组成，因此那些严重影响芳香烃和链烷烃、环烷烃比例的如“蒸发分馏”效应的影响相对较小。

混源是另一个会改变甲基环己烷指数的重要因素，现仍以第六章海洋东部公司 HZ–

27–1–1 井（2230 ~ 2240m）油样（图 6–10）为例做一说明，该原油即含丰富的 4– 甲基甾烷又有丰富的双杜松烷，说明油藏至少曾发生二次注入，它的甲基环己烷指数值为 56.41，指示其烃源岩属腐殖型（Ⅲ型）干酪根，这与恩平组（沼泽相）富含高等植物生源的双杜松烷的地质背景是相吻的。

采用甲基环己烷指数值判识烃源岩干酪根类型时，原油次生蚀变、混源对甲基环己烷指数的影响是必需考虑的。

5. 结论

胡惕麟等（1990）提出判识原油烃源岩干酪根类型的甲基环己烷指数是有效的，甲基环己烷值大于 50±2 为腐殖型（Ⅲ型），甲基环己烷值小于 50±2 为腐泥型（Ⅰ、Ⅱ型），原油次生蚀变尤其是生物降解和混源对甲基环己烷指数值都有影响，因此，在用甲基环己烷指数判识原油烃源岩的干酪根类型和进行油、油对比等地球化学研究时，必须结合地质背景进行综合研究。

第二节　中国典型盐湖相江汉盆地原油轻烃的地球化学特征

中国石油天然气股份有限公司油气地球化学重点实验室（CNPC KLPG）目前的原油轻烃数据库具 532 个中国油样的分析数据，样品采自：西北的塔里木、新疆、吐哈、焉耆、柴达木、玉门，东北的大庆、吉林、二连，东部沿海的胜利、辽河、大港、冀东、华北；中部的江苏、中原、河南、江汉和沿海的渤海、海洋东部、南黄海、海洋西部各油田或油区，样品初步覆盖了全中国各个油区，且具一定的代表性。在此基础上，选择了中国典型的盐湖相沉积盆地——江汉盆地原油轻烃的地球化学特征进行了研究，发现它们具甲苯含量高，K_1[K_1=（2–MH+2，3–DMP）/（3–MH+2，4–DMP）]（Mango，1987）值高的特征，推测其成因可能与江汉盆地独特的沉积环境有关。

一、样品及地质背景

据戴世昭等（1991）报道，在江汉含盐盆地发育过程中有两次成盐期，第一次成盐期在古新世早期（沙市组下段），其盐岩累计厚度可达 468m；第二次是晚始新世（潜江组），其盐岩累计厚度大于 1800m，其中单层厚度大于 10m 的盐岩层约占总层数的 50% 左右，以潜 4 下段盐岩相对集中、发育厚度大于 1000m。据江继刚等（1997）研究，盆地内有两套含油层系，分属内陆蒸发岩湖相沉积环境：潜江组为闭塞的盐湖沉积；新沟嘴组为半封闭的硫酸盐湖沉积。潜江组沉积期，潜江凹陷主要岩性为深灰色泥岩、泥膏岩、油页岩与盐岩组成的韵律夹砂岩。因盐岩、膏盐多韵律发育，盖保条件好，属封闭的水文系统。在潜江组浓缩期，湖水浓度达 250 ~ 330g/L，是富含硫酸钠的高浓度卤水，地层水中富含微量元素碘、溴、硼、钾及铷、铯、锶、铵、锰、镍、钼、钴、锌等各种微量元素。新沟嘴组地层水矿化度一般为 120 ~ 230g/L（戴世昭等，1997）。

采自江汉盆地原油样共 16 个（表 7–3），其中未遭生物降解的原油样 14 个，它们分布于潜江凹陷、沔阳凹陷、丫角新沟低凸起和西南缘的江陵凹陷，取样井的地理位置见图 7–7。图 7–8 是高斜 47 井和沔 29 井的 m/z191 和 m/z217 质量色谱图，生物标志化合物提供了这两个油样有关烃源岩沉积环境、干酪根类型和成熟度方面的讯息，它们均含很高的伽马蜡烷浓度，在高斜 47 井油样中伽马蜡烷丰度超过了藿烷，它还含有丰度相对较高的

C_{35} 五升藿烷，说明烃源岩源自盐湖相的沉积环境。从 C_{29} 甾烷的异构化程度说明高斜 47 井的原油成熟度低于沔 29 井，两个原油的 C_{27} 与 C_{29} 甾烷的比例是不同的，高斜 47 井原油的 C_{27} 甾烷远高于 C_{29} 甾烷，而在沔 29 井原油中这两个峰的丰度相近，这说明前者烃源岩主要源自腐泥型干酪根，而后者要相对偏腐殖一些。

表 7–3　原油样品表

盆地	油田	井号	井深（m）	层位	沉积相
江汉盆地	王场油田	王 3–2	2519 ～ 2467.6	Eq_4	盐湖相
	王场油田	王 3–7	2482.2 ～ 3272.4	Eq_4	盐湖相
	高场油田	高斜 47	1980.0 ～ 1985.6	Eq_4	盐湖相
	广华油田	广 4–9	2381.4 ～ 2499.4	Eq_3	盐湖相
	广华油田	广 27	1921.4 ～ 1919.4	Eq_1	盐湖相
	钟市油田	钟 71	1248.4 ～ 1258.4	Eq_2	半咸水相？
	代河油田	代 5–11B	891 ～ 947.4	Eq_4	半咸水相
	新沟油田	新 4043	1203.6 ～ 1459.8	Ex	淡—半咸水相
	新沟油田	潜深 11	3104.2 ～ 3355	Ex	淡—半咸水相
	洪湖油田	沔 29	1482.4 ～ 1494.2	Ex	淡—半咸水相
	拖市油田	拖 9–4	3153.2 ～ 3323.6	Ex	淡—半咸水相
	松滋油田	鄂深 4	3525.8 ～ 3529.2	Ex	淡—半咸水相
	松滋油田	鄂深 9	3098 ～ 3106.5	Ex	淡—半咸水相
	松滋油田	鄂深 12	2862.8 ～ 2911.12	K_2	淡—半咸水相
	王场油田	王 3①	760 ～ 784	Eq_1	盐湖相
	王场油田	王四 13–4①	1246.4 ～ 1254.4	Eq_1	盐湖相

① 为降解油。

二、江汉盐湖盆地原油具很高的甲苯含量

图 7–9 为高斜 47 和沔 29 井原油轻烃的部分色谱图，可见在高斜 47 井原油 C_7 化合物的组成中，甲苯呈主峰，它的相对强度大于甲基环己烷和正庚烷，按峰面积计算，主要源自 Eq_3、Eq_4 7 个原油的 C_7 组分中，芳香烃（甲苯）含量平均达 31.5%。沔 29 井等主要源自新沟嘴组的 7 个原油的 C_7 组分中，芳香烃（甲苯）浓度略低，平均占 10.1%，但苯的含量很高。

数据库中，烃源岩沉积环境为淡—微咸的部分中国湖相原油（遭蒸发分馏作用的油样除外）约 160 个样品的统计结果，其组分中甲苯含量平均为 3.57%，明显有别于江汉盆地源自盐湖相的原油（图 7–10）。

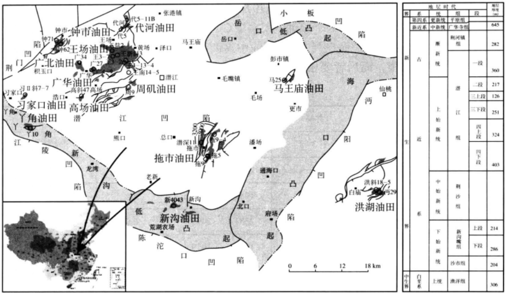


图 7–7 取样井的地理位置图（引自朱忠云）

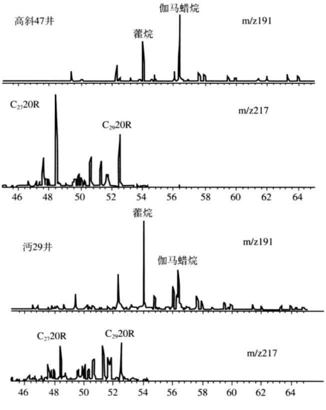


图 7–8 高斜 47 井和沔 29 井的 m/z191 和 m/z217 质量色谱图

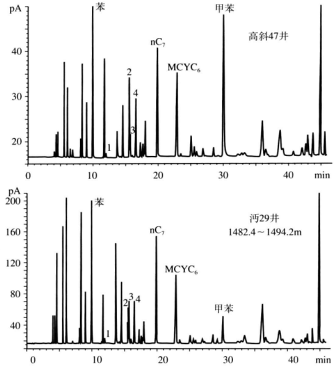


图 7-9　高斜 47 井、汈 29 井原油的气相色谱图

1—2，4- 二甲基戊烷（2，4-DMP）；2—2- 甲基己烷（2-MH）；
3—2，3- 二甲基戊烷（2，3-DMP）；4—3- 甲基己烷（3-MH）

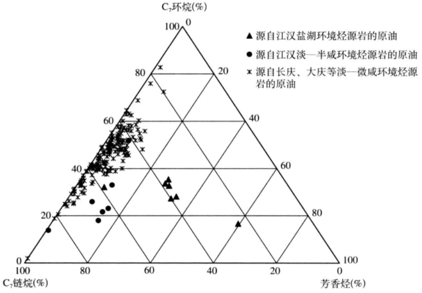


图 7-10　烃源岩沉积环境为淡—微咸的部分原油和江汉盐湖盆地原油的 C_7 族组成三角图

三、具有异常高的 K_1 值

Mango（1987）报道2000多个原油轻烃的 K_1[K_1=（2- 甲基己烷 +2，3- 二甲基戊烷）/（3- 甲基己烷 +2，4- 二甲基戊烷）] 值为1.06（0.33S.D.），Ten Haven（1996）报道多数采自东南亚的500个原油样品的平均值为1.07，王培荣（1994）报道中国塔里木盆地184个油样的205样次分析结果与Mango发表数据相吻合，但在塔中中央背斜带东段发现一个 K_1 高值区（1.22 ~ 1.52）。本研究统计了KLPG轻烃数据库中532个原油样品的平均值为1.19（0.49S.D.），其中未经次生蚀变、非盐湖相原油339个，其 K_1 平均值为1.08（0.066S.D,），这说明世界各地大多数原油具有一个共性，即 C_7 轻烃的 K_1 值近于1。如此众多（约3000多个）的原油样品有陆相、海相，成熟度有低有高，烃源岩形成的时代、干酪根的类型和储层的埋深都有很大的差异，但不可勿视的是，原油 C_7 轻烃尚有个性，本研究江汉盆地的14个油样平均值达1.42，分布于1.32 ~ 1.73（唯位于盆地边缘为半咸—咸环境的代5-1井原油为例外仅1.04）。Ten Haven（1996）报道中有6个源自西北盆地上白垩统Yacoraite层原油的 K_1 值达 1.67 ± 0.12，Whiticar（1999）报道加拿大西部Brazeau River PA、Brazeau River M、Cherhill、Virginia Hills和Fusilier原油的 K_1 值大于1.4，其中Brazeau River PA的 K_1 值高达2.9，这都明显超过了Mango（1987）提出的 K_1 约为1的常见范围。值得注意的是，Ten Haven（1996）的报道与本研究一致，这些 K_1 值偏高原油的烃源岩沉积环境均为咸的，都富含伽马蜡烷，这种 K_1 值偏高的现象在KLPG轻烃数据库中并不罕见，在柴达木盆地源自盐湖相烃源岩及东部沿海油区源自古近系沙河街组一段、四段的原油中普遍存在。

本研究的原油样品均具植烷优势，源自潜江组烃源岩原油样的Pr/Ph为0.20 ~ 0.37，源自新沟嘴组烃源岩原油样的植烷优势相对较弱，Pr/Ph为0.49 ~ 0.67。原油中伽马蜡烷浓度都很高，潜江组原油样伽马蜡烷 /C_{31}H（S+R）的平均值为2.86，新沟嘴组平均为1.61，这些参数也都反映该盆地烃源岩处于强还原、高盐度的沉积环境。本研究潜江组原油的 C_{29} 甾 20S/（20S+20R）值为0.33 ~ 0.49，原油的成熟度为低熟—成熟，新沟嘴组原油该值为0.39 ~ 0.51，基本上为成熟的。从生源母质看，潜江组干酪根以偏腐泥型为主，而新沟嘴组以偏腐殖型为主（戴世昭等，1997）。本研究样品的甾烷分布也与上述相吻。为什么在强还原环境下，偏腐泥型或偏腐殖型为主的有机质所产出成熟度不同的原油轻烃中，含有非常高的甲苯浓度且 K_1 值偏高，其成因尚不清楚，推测其可能与该区地层水矿化度高，富含碘、溴、硼、锂、钾和铷、铯、锶、铵、锰、镍、钼、钴、锌等各种微量元素，盐岩和岩盐中也都含有丰富的微量元素，在漫长的沉积过程中，由于地壳频繁振荡运动，气候的干旱与潮湿不断交替，盆地内的两套生油层系中盐韵律特别发育，共有220多个（戴世昭等，1997），使化学的蒸发岩类（无水钾镁矾岩、钾芒硝岩、钾石膏岩等）与蒸发碎屑岩（钙芒硝泥岩、硬石膏岩等）和碎屑岩交替沉积，推测在这样特殊的沉积环境下促使在 C_7 轻烃形成的动力学过程中有利于甲苯的形成和 K_1 偏高，新沟嘴组湖水盐度和盐韵律层发育的程度均低于潜江组，新沟嘴组的生源母质以腐殖型为主，推测这可能是其生成的原油轻烃中苯浓度很高的原因之一。Mango（1990）提出“稳态催化反应”为 C_7 轻烃的成因假说，Van Duin（1997）报道由庚烯烃形成异庚烷类异构体的动力学模式，它们被成功地用来解答世界各地大多数原油轻烃中 K_1 值变动很小的共性，但烃源岩的沉积环境对原油中 C_7 轻烃生成的动力学过程似乎有控制的作用。

四、结论

中国典型盐湖相江汉盆地原油轻烃具有甲苯含量高和 K_1 值偏高的地球化学特征，通过进一步深入的研究，原油轻烃中甲苯含量高和 K_1 值偏高的特征有望成为判别原油烃源岩沉积环境的地球化学指标之一。

第三节　原油 C_5—C_{13} 轻馏分烃族组成的环境指相意义探索

原油中轻馏分（C_5—C_{13}）是非常重要的组成部分，对于轻质油、凝析油来说，C_5—C_{13} 馏分几乎占据全油质量的 90% 以上，而有无可置疑的代表性，其所包含的地球化学信息不容忽视。J.M.Hunt（1975）报道了有关汽油范围的正构烷烃的母源。迄今常用的 C_7 两个轻烃参数正庚烷值和异庚烷值，由 K.F.M.Thompson（1979，1983）提出用于研究原油成熟度和母源类型，后来他（1987，1988）又引入了“蒸发分馏”概念，并提出甲苯 / 正庚烷作为研究“蒸发分馏油”的参数。F.D.Mango（1990，1997）提出了“稳态催化反应”的轻烃成因假说和 K_1、K_2 等一系列参数，他对原油中轻烃、天然气的成因、轻烃的组成、分布和应用作了系统的综述。W.O.Bement（1995）等报道用 C_7 轻烃研究原油成熟度的参数。H.I.Halpern（1995）提出用 8 个轻烃参数组成的星状图来区分原油遭受的各种次生蚀变作用。H.L.ten Haven（1996）报道了 Mango 参数的应用和局限性。W.Odden（1998，2000）等分别用烃源岩的 C_4—C_{13} 热解吸和热裂解数据与油进行了油—岩对比研究。M.J.Whiticar 和 L.R.Snowdon（1999）用轻烃稳定碳同位素数据研究了西加拿大原油的地球化学特征。S.C.George（2002）等报道了轻至中等生物降解对原油中 C_5 至 C_9 烃类的影响。M.Obermajer（2002）等用轻烃和生物标志化合物研究了美国蒙大拿州中部的原油。国内胡惕麟、张义纲等（1990）用烃源岩吸附烃和天然气轻烃进行气—气和气—岩对比，提出了甲基环己烷和环己烷指数等参数。王海清、王廷栋等（1991）用正庚烷值、异庚烷值等研究了四川凝析油的油源。王培荣、朱俊章等（1994，1998）用 Mango 参数等研究了塔里木盆地海、陆相部分原油的油源。王培荣等（2005）报道了中国江汉盆地原油的轻烃地球化学特征。综上可见原油 C_5—C_{13} 轻馏分，尤其是 C_7 轻烃的地球化学应用研究历史悠久，应用范围很宽，涉及原油成熟度、母质类型、次生蚀变、沉积环境和油—油及油—岩对比等领域。本章着重探讨原油 C_5—C_{13} 轻馏分族组成的环境指相意义。至 2007 年 CNPC 油气地球化学重点实验室（KLPG）的原油轻烃数据库已存有 722 个油样（121 个样品有轻馏分 C_5—C_{13} 或—C_{15} 的分析资料），其中 305 个油样尚有饱和烃的 GC/MS 分析数据，在此基础上选用 12 个油区的 194 个油样，按地质背景资料和伽马蜡烷比值 [γ - 蜡烷 /$C_{31}H$（S+R）] 进行分类，将油样的烃源岩沉积环境分为盐湖、淡—微咸水（包括湖沼）、半咸—咸水（包括塔里木盆地海相油样）。采用一系列先进的分析技术，对原油的 C_5—C_{13} 馏分进行了精细的气相色谱分析，约 286 个色谱峰化合物作了族组成的定性研究，在此基础上，结合样品的 GC/MS 分析数据所反映的地球化学性质和样品的地质背景，对原油 C_6—C_{13} 馏分族组成和族组成比值在油—油对比、判识烃源岩沉积水体盐度方面的地球化学应用进行了有益的探索。

一、样品及其按烃源岩沉积水体盐度的分类

选用的 12 个油区样品共 194 个，分别采自中国西部的塔里木、吐哈、焉耆、柴达木、

鄂尔多斯盆地，东北部的松辽盆地，东部渤海湾盆地的胜利、冀东、华北各油区，海洋东部公司所属珠一凹陷，中部的江汉盆地、南襄盆地的中原油区。这些样品基本上遍及中国各大油田，具一定的代表性，其中 139 个样品有饱和烃 GC/MS 分析数据。表 7–3 是 11 个油区 170 个样品的部分地球化学参数统计表，样品中有烃源岩沉积环境为盐湖、湖沼、淡—微咸水、半咸—咸水的油样以及塔里木盆地的海相油样。伽马蜡烷是一种与烃源岩沉积时水体盐度有关的生物标志化合物（Peters K.E.，Moldowan，1995）。由表 7–3 可知样品是根据地质背景资料和伽马蜡烷比值 [γ－蜡烷 /C_{31}H（S+R）] 按烃源岩沉积水体盐度进行分类的，每一类中约 80% 的样品该比值的标准偏差小于 0.4，标准偏差 / 平均值一般约小于 0.5，仅江汉、胜利 E_2s_4 盐湖相油样的 γ－蜡烷 /C_{31}H（S+R）值分布范围宽，标准偏差达 1.91，其次是柴达木高伽马蜡烷原油，该比值分布范围也较宽，标准偏差为 0.81，这说明每一类样品其烃源岩沉积时水体盐度大致有相似性，也说明这个分类基本上是成功和允许的。从表 7–4 尚可见，在江汉、胜利 E_2s_4 盐湖相、中原高伽马蜡烷、江汉新沟嘴组油样，以及柴达木高伽马蜡烷和华北、冀东伽马蜡烷较低等油样中，反映油样成熟度参数的 C_{29} 甾 20S/（20S+20R）值有高有低，既有未熟—低熟油样，也有已成熟的油样。另外，反映烃源岩生烃母质类型的参数 C_{29}/C_{27} 甾（20R）小于 1 或大于 1 的都有，这说明本研究样品分类主要是按烃源岩沉积水体的盐度而未考虑原油成熟度和母质类型的区别。

表 7–4　11 个油区 170 个样品的部分地球化学参数统计表

序号	地区和沉积相	C_{29} 甾 20S/（20S+20R）	C_{29}/C_{27} 甾 20R	γ－蜡烷 /C_{31}H（S+R）
1	江汉、胜利 E_2s_4 盐湖相油样（14 个）	0.22 ~ 0.55 0.41 0.21	0.47 ~ 2.37 1.06 0.53	0.49 ~ 6.55 2.80 0.68
2	江汉新沟嘴组半咸—咸水油样（6 个）	0.35 ~ 0.54 0.45 0.16	0.73 ~ 2.85 1.77 0.43	1.13 ~ 2.92 1.68 0.43
3	塔里木海相油样（27 个）	0.50 ~ 0.56 0.53（9） 0.04（9）	1.51 ~ 2.08 1.69（9） 0.10（9）	0.19 ~ 1.40 0.43（9） 0.88（9）
4	中原高伽马蜡烷油样（14 个）	0.17 ~ 0.51 0.36 0.32	0.6 ~ 1.52 1.08 0.23	0.53 ~ 1.64 1.17 0.30
5	柴达木高伽马蜡烷油样（16 个）	0.20 ~ 0.51 0.37 0.25	0.41 ~ 1.21 0.83 0.30	0.68 ~ 3.76 1.55 0.52
6	松辽盆地 K_1 淡—微咸水油样（45 个）	0.31 ~ 0.65 0.48（20） 0.19（20）	0.44 ~ 1.78 1.27（20） 0.32（20）	0.09 ~ 0.52 0.35（20） 0.30（20）
7	华北、冀东伽马蜡烷较低油样（10 个）	0.26 ~ 0.47 0.38 0.19	1.11 ~ 1.84 1.40 0.21	0.07 ~ 0.16 0.12 0.23
8	胜利伽马蜡烷较低油样（14 个）	0.25 ~ 0.62 0.41 0.27	0.37 ~ 1.97 1.14 0.50	0.05 ~ 0.31 0.19 0.57

续表

序号	地区和沉积相	C_{29} 甾 20S/（20S+20R）	C_{29}/C_{27} 甾 20R	γ－蜡烷 /C_{31}H（S+R）
9	柴达木伽马蜡烷较低油样（4 个）	0.47 ～ 0.52 0.49（2） 0.07（2）	2.22 ～ 2.33 2.28（2） 0.04（2）	0.06 ～ 0.07 0.06（2） 0.07（2）
10	长庆伽马蜡烷较低油样（9 个）	0.36 ～ 0.56 0.49 0.11	1.39 ～ 2.45 1.90 0.17	0.12 ～ 0.41 0.26 0.32
11	吐哈、焉耆煤系地层油样（11 个）	0.40 ～ 0.56 0.47 0.09	2.88 ～ 22.98 8.33 0.62	0.02 ～ 0.05 0.03 0.47

表中“地区和沉积相”栏内括号的数据表示色谱分析数；其他 3 栏由上而下依次为：分布范围；平均值；标准偏差（平均标准偏差）（GC/MS 分析样品数），若未列出 GC/MS 分析数，则表示 GC/MS 与 GC 分析数相同。C_{29} 甾 20S/（20S+20R）为 20S–24– 乙基 –5α（H），14α（H），17α（H）– 胆甾烷 /（20S–24– 乙基 –5α（H），14α（H），17α（H）– 胆甾烷 +20R–24– 乙基 –5α（H），14α（H），17α（H）– 胆甾烷）；C_{29}/C_{27} 甾（20R）为 20R–24– 乙基 –5α（H），14α（H），17α（H）– 胆甾烷 /20R–5α（H），14α（H），17α（H）– 胆甾烷；γ – 蜡烷 /C_{31}H（S+R）为伽马蜡烷 /（22R–17α（H），21β（H）– 升藿烷 +22S–17α（H），21β（H）– 升藿烷）。

二、烃源岩沉积水体盐度不同原油的 C_6—C_{13} 轻馏分烃族组成特征——应用于油—油对比的可能性探索

以吐哈、焉耆盆地湖沼相和江汉潜江凹陷等盐湖相油样为例。

本研究采用 C_5—C_{13} 轻馏分分析的吐哈、焉耆、江汉、胜利油样共 12 个（表 7–5），样品无次生蚀变和混源的现象，也未见相关的报道。表中尚列有代表塔里木盆地源自下古生界烃源岩的海相原油（贾承造等，2004）和源自沉积在淡—微咸水环境烃源岩的大庆油样（高瑞祺等，1997）各一个用作对比。吐哈、焉耆是中国典型的侏罗系湖沼相煤系地层成油盆地（王昌桂等，1998），选 6 个油样作代表，仅托参 1 井油样为源自二叠系泥质烃源岩。江汉盆地则是中国典型的盐湖相盆地（戴世昭等，1997），选 3 个油样作代表，其成熟度差异较大，广 33、高斜 47 井的为未熟—低熟油，广 27 井的则是成熟油，它们的伽马蜡烷浓度均很高，但 γ – 蜡烷 /C_{31}H（S+R）值差别较大，自 1.72 至 4.79。胜利 E_2s_4 也是盐湖相沉积（翟光明等，1993），所选油样均为成熟油，但它们的 γ – 蜡烷 /C_{31}H（S+R）值差异甚大。图 7–11 a、b、c 和 d、e、f 分别为吐哈、焉耆盆地和江汉、胜利 E_2s_4 的盐湖相油样中 C_6—C_{13} 链烷、环烷和芳香烃的百分含量。由图 7–11 a、b、c 可见源自吐哈盆地侏罗系煤系地层 C_6—C_{13} 的链烷、环烷和芳香烃的分布是相似的，而烃源岩沉积水体盐度与吐哈盆地相似的焉耆盆地宝 1、图 103 井油样也有相似的 C_6—C_{13} 族组分百分含量的分布；吐哈盆地托参 1 井油样源自 P_2 湖相泥岩，其族组分百分含量分布上，链烷与源自煤系地层的吐哈盆地油样相当一致，环烷和芳香烃稍有区别。在图 7–11 中有 3 个分别为塔里木盆地源自中、上奥陶统海相烃源岩、松辽盆地下白垩统淡—微咸水深湖相泥岩和江汉盐湖相烃源岩的油样，它们的 C_6—C_{13} 族组分百分含量分布与吐哈源自湖沼相煤系地层的油样有明显的不同，且三者相互之间也有很大区别。由上显示沉积水体盐度对原油 C_6—C_{13} 轻馏分族组分百分含量分布有相当大的影响。

表 7–5　应用研究中涉及的原油样品的部分生物标志物参数及沉积环境背景

地区	井号	井段（m）	层位	C_{29} 甾 S/(S+R)	C_{29}/C_{27} 甾 20R	γ－蜡烷 / $C_{31}H$（S+R）	备注
吐哈	陵 2 井	2748.7 ~ 2758.4	J_2x	0.48	6.89	0.02	源自侏罗系煤系
	勒 4 井	2692 ~ 2737	J_2x	0.41	8.17	0.02	
	陵 3 井	2411.4 ~ 2416.3	J_2s	0.46	7.30	0.02	
	温 5 井	2410.2 ~ 2424.4	J_2s	0.45	6.61	0.04	
	托参 1 井	2428 ~ 2435	$J_{2-3}k$	0.40	2.88	0.05	源自 P_2 湖相泥岩
焉耆	宝 1 井	2192 ~ 2272	J_1s	0.50	22.98	0.03	源自侏罗系煤系
	图 103 井	2530 ~ 2550	J_1s	0.56	5.45	0.04	
江汉	高斜 47 井	1980 ~ 1985.6	E_2q_4	0.32	0.76	3.80	源自盐湖相烃源岩
	广 33 井	1829	E_2q_1	0.22	0.65	4.79	
	广 27 井	1919.4 ~ 1921.4	E_2q_1	0.49	1.22	1.72	
胜利	滨 424 井	2514 ~ 2521	E_2s_4	0.47	1.32	0.34	源自 E_2s_4 盐湖相烃源岩
	渤深 4 井	3898.6 ~ 3924.4	E_2s_4	0.49	0.77	6.55	
塔里木	塔中 10 井	4227 ~ 4234	C	0.53	2.08	0.19	源自中上奥陶统海相烃源岩
大庆	喇 11–151 井	1094 ~ 1089	K_1				源自 K_1 淡—微咸水深湖相泥岩

表中备注引自贾承造等（2004）、高瑞祺等（1997）、王昌桂等（1998）、戴世昭等（1997）及翟光明等（1993）。

图 7–11 d、e、f 分别为江汉、胜利 E_2s_4 盐湖相样品的 C_6—C_{13} 族组成百分含量的分布，虽然有些分散，但有共同的分布特征，与烃源岩沉积水体盐度截然不同的塔里木海相油、源自松辽盆地 K_1 淡—微咸水的深湖相烃源岩油样和吐哈、焉耆盆地煤系地层油样相比，其分布有明显差异，特别是它们的芳香烃相对是最高的。由图 7–11 尚可见到，烃源岩沉积水体盐度为淡—微咸水的大庆喇 11–151 井油样的 C_6—C_{13} 环烷烃百分含量，与其他 3 种不同沉积水体盐度烃源岩生成的油样相比是相对最高的。烃源岩沉积水体盐度为半咸—咸水的塔中 10 井海相油样，则是 C_6—C_{13} 链烷烃百分含量相对最高的。

图 7–12 a、b、c、d 分别是吐哈、焉耆盆地油样 C_6—C_{13} 的 4 种族组成比值的分布，e、f、g、h 是江汉、胜利 E_2s_4 盐湖相油样。图中 N 为环烷烃，I 为异构烷烃，P 为正构烷烃，A 表示芳香烃。由图 7–12 可见，吐哈、焉耆盆地油样和江汉、胜利 E_2s_4 油样有与图 7–11 中油样 C_6—C_{13} 族组成百分含量分布有相似的特点，需注意的是，图 7–12 a、b、e、f 显示源自淡—微咸水环境的大庆喇 11–151 井油样与其他沉积水体盐度油样相比，有最高的 C_6—C_{13} N/I 和 N/P 值，图 7–12c、d、g、h 则显示源自江汉、胜利 E_2s_4 盐湖相油样的 C_6—C_{13} 族组成比值与其他沉积水体盐度油样相比，具最高的 I/P 和 A/P 值。

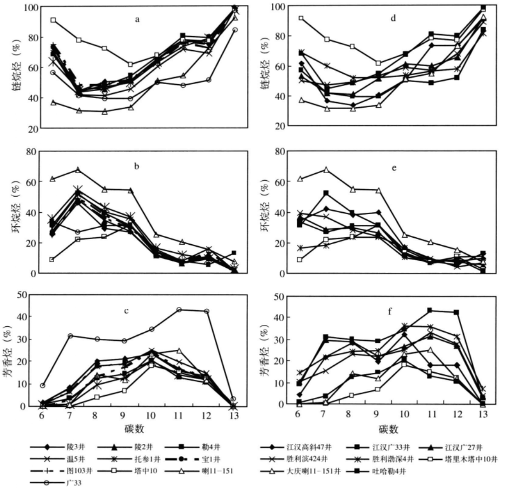


图 7-11　C_6—C_{13} 链烷、环烷和芳香烃的百分含量分布

a、b、c 分别为吐哈、焉耆盆地油样；d、e、f 分别为江汉、胜利 E_2s_4 油样

本研究样品中其他沉积水体盐度为半咸—咸水、淡—微咸水的分析结果也得出相同的结果，因此，推测同源原油 C_6—C_{13} 轻馏分的族组成百分含量和族组成比值的分布可能具相似性，沉积水体盐度和物源相似的油样之间也具一定程度的相似性，而烃源岩沉积水体盐度差异较大的油样之间则会有某种明显的差异。原油轻馏分 C_6—C_{13} 的族组成百分含量和族组成比值，有可能作为油—油对比研究的一种新参数，由于原油 C_6—C_{13} 馏分是整个原油重要的组成部分之一，尤其是对轻质油、凝析油来说，几乎占据全油质量的 90% 以上，因此，新对比参数应具较高的可信度。若能得烃源岩可溶有机质轻馏分的分析数据，还可用于油—岩对比的研究。

提出新的地球化学参数除有典型样品外，尚需有大量的统计数据来证实其可靠性和普遍性。本研究所作原油 C_5—C_{13} 轻馏分分析的油样数量为 121 个，尚属有限。从图 7-11、图 7-12 不同沉积环境典型油样的 C_6—C_{13} 族组分百分含量和族组成比值的对比中，可看出 C_7 的族组成相对丰度是不同沉积水体盐度各种区别最明显的点，为此利用 KLPG 轻烃数据库的 C_7 轻烃资料作进一步的探索和验证。

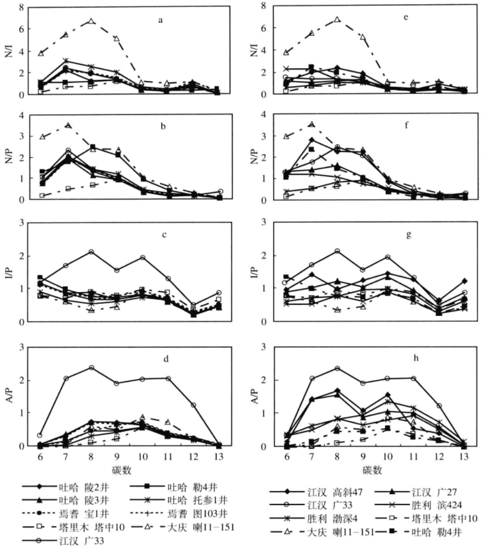


图 7-12 原油中 C_6—C_{13} 族组成比值的分布

a、b、c、d 分别为吐哈、焉耆盆地油样；e、f、g、h 分别为江汉、胜利 E_2s_4 盐湖相油样

三、用 C_7 轻烃参数判识烃源岩沉积水体盐度

12 个油区的 194 个油样采自江汉、胜利、塔里木、柴达木、吐哈、焉耆、长庆、大庆、吉林、胜利、华北、冀东、中原、江汉和海洋东部珠一凹陷。由图 7-13 可见，不同油区的各类样品相对集中。烃源岩沉积水体盐度淡—微咸水的 117 个油样（空心图标），γ－蜡烷 /C_{31}H（S+R）值平均为 0.23，其 N/I 比值≥ 2，I/P 值≤ 1 左右，A/P 值≤ 0.7，绝大部分 <0.5。为半咸—咸水时（实心图标），γ－蜡烷 /C_{31}H（S+R）值平均为 0.55，其 N/I ≤ 2，I/P 值 <1，A/P 值 <0.5。江汉、胜利（E_2s_4）的 14 个盐湖油样和中原、柴达木高伽马蜡烷的 30 个油样（其他图标），γ－蜡烷 /C_{31}H（S+R）值平均为 1.56，其 N/I 值 <2，占 86%，I/P 值 >1，

A/P 一般 >0.6。132 个油样 γ－蜡烷 /C_{31}H（S+R）与 N/I 的关系图为生物标志化合物参数与轻烃参数之间的相关性研究走出了探索性的第一步，显示出原油中伽马蜡烷浓度所反映的烃源岩沉积环境的淡、盐程度与轻烃族组成具有相关性。γ－蜡烷 /C_{31}H（S+R）≥ 0.5 时，绝大多数油样的 N/I 值 ≤ 2，仅有几个例外，烃源岩沉积水体盐度为淡—半咸水的油样（空心图标），其 γ－蜡烷 /C_{31}H（S+R）≤ 0.5，N/I 值 >2。N/I 值 < 2 且多数样品 γ－蜡烷 /C_{31}H（S+R）≤ 0.5 的，主要是塔里木海相油样。

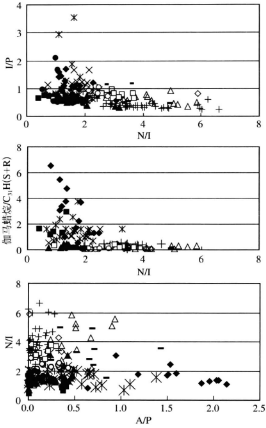


图 7–13　194 个油样的 I/P 与 N/I、N/I 与 A/P 和 133 个油样伽马蜡烷与 N/I 的关系图

◆ 江汉、胜利 E_2s_4 盐湖相油样（14 个）；■ 江汉新沟嘴组咸—半咸水油样（6 个）；
▲ 塔里木海相油样（27 个）；× 中原高伽马蜡烷油样（14 个）；
⋇ 柴达木高伽马蜡烷油样（16 个）；+ 松辽盆地淡—微咸水油样（45 个）；
▬ 华北、冀东伽马蜡烷较低油样（10 个）；△ 胜利伽马蜡烷较低油样（14 个）；
◇ 柴达木伽马蜡烷较低油样（4 个）；□ 长庆伽马蜡烷较低油样（9 个）；
○ 吐哈、焉耆煤系地层油样（11 个）；● 海洋东部珠一凹陷油样（24 个）

图 7–14 为几种不同沉积水体盐度的 C_7 轻烃族组成分布图，由图可见松辽盆地、华北、冀东、胜利、柴达木、长庆、吐哈、焉耆油区 γ－蜡烷 /C_{31}H（S+R）比值较低，各油区的平均值分别为 0.03 ～ 0.35 的油样（空心图标），表现出具高环烷烃（在 50% 左右）和高甲基环己烷（约 30% ～ 45%）的特点。塔里木海相油样和江汉、柴达木油区烃源岩沉积环境为半咸—咸水的油样（黑色实心图标），其 γ－蜡烷 /C_{31}H（S+R）比值在 0.43 ～ 1.68，具

高链烷烃（约 60% 左右）的特征，而江汉、胜利 E_2s_4 盐湖相油样和中原高伽马蜡烷油样（各区平均值分别在 1.17 ~ 2.80），具高芳香烃（30% 左右）的特点（其他图标），三者区分较明显。

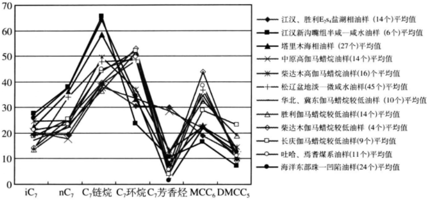


图 7−14　几种不同沉积环境的 C_7 轻烃族组成分布图

必须提出讨论的是珠一凹陷油样在图 7−13、图 7−14 中分布在半咸—咸水的区域，但珠江口盆地文昌组烃源岩中含有盘星藻（吴国渲等，1998），应属淡水的沉积环境，这是本研究中唯一的例外。推测这可能因本研究唯有该凹陷的油样为“陆生、海储”有关，即沉积水体盐度为淡水的陆相烃源岩生成的油储集在海相的珠江组储层中。Mango 提出有关轻烃的成因假说（Mango，1990，1997），认为 C_7 轻烃在干酪根中可能产生“稳态催化反应”，则在液态的油滴与含有半咸—咸海水的输导层和储层中的地下水相接触时，似乎应更易发生类似过渡金属的催化反应，而导致珠一凹陷油样 C_7 轻烃的族组成具半咸—咸水的分布特征，诚然，这仅仅是一个大胆的推测，尚缺乏充分的科学证据，有待进一步研究证实。

四、结论

（1）根据地质背景和原油伽马蜡烷比值 [γ − 蜡烷 /$C_{31}H$（S+R）]，对原油进行烃源岩沉积水体盐度类型的划分是可行的。

（2）相似沉积水体盐度和物源油样之间 C_6 —C_{13} 轻馏分族组成和族组成的比值 N/I、N/P、I/P、A/P 具一定程度的相似性。烃源岩沉积水体盐度差异较大的油样之间，C_6 — C_{13} 族组成和族组成的比值有某种明显差异。因此，原油的 C_6—C_{13} 轻馏分族组成和族组成的比值，有可能作为油—油对比、沉积环境等地球化学研究的新参数。

（3）源自淡—微咸水环境的油样与其他沉积水体盐度油样相比，有最高的 C_6—C_{13} 环烷烃百分含量、N/I 和 N/P 值，源自盐湖油样的 C_6—C_{13} 族组成中，I/P 和 A/P 值最高。特别是它们的芳香烃相对是最高的，烃源岩沉积水体盐度为半咸—咸水的油样，则是 C_6—C_{13} 链烷烃百分含量相对最高。

（4）源自盐湖相原油的 C_7 族组成特征：芳香烃高（平均约 30%）；甲苯 / 正庚烷值高（甲苯 /nC_7 一般＞ 0.6）、N/I 比值低（≤ 2）。源自淡—半咸水环境的原油轻馏分族组成特征：C_7 环烷烃百分含量高（平均约 50%）、MCC_6 百分含量高（平均约 35%）、N/I 高（＞ 2）、甲

苯/nC_7 低（≤0.6）。源自半咸—咸水环境和塔里木海相烃源岩原油的轻馏分族组成特征：C_7族组成中 C_7 链烷烃高（平均约 60%），甲苯/nC_7 一般<0.6，N/I 比值低（<2）。

（5）当 γ－蜡烷/$C_{31}H$（S+R）值≥0.5 时，N/I 值≤2，为生物标志化合物参数与轻烃参数之间的相关性研究走出了探索性的第一步。

诚然，油样成熟度等会影响轻烃的参数值，但本研究的近 200 个样品，表现出上述规律似乎主要受烃源岩沉积水体盐度的控制。

本探索研究的样品数尚有限，故结论是初步的，有待进一步深入研究。

第八章　原油次生蚀变对原油轻馏分烃的影响

第一节　蒸发分馏对原油轻馏分烃的影响和国内、外的实例

一、参数的由来

K. F. M. Thompson 于 1987 年发表“Fractionated aromatic petroleums and the generation of gas–condensates”（芳香石油的分馏和天然气凝析油的产生）一文，依据实验和观测到的证据，提出一种有关“蒸发分馏”的模式，即富含轻质芳香烃、环烷烃（苯、甲苯、间 –、对 – 二甲苯、甲基环戊烷、环己烷和甲基环己烷）的石油，其成因可能与饱和天然气的石油逐步失去气态烃，同时伴随着分馏，失去溶解气的轻质端有关。在残留油的轻烃（$< C_9$）中有下列的变化：①芳香烃相对于相似分子量的正构烷烃增加；②无支链的链烷烃和环烷烃相对于支链的异构体增加；③链烷烃相对于环烷烃下降。

在密闭的容器中注入过量的甲烷气，达到平衡后，除去气相，这一过程重复十次的模拟实验结果示于图 8–1，可见较轻正构烷烃的莫尔浓度逐次减少，至第十次时，小于正丁烷的正构烷烃已检测不到，莫尔浓度最高的已由初始的乙烷变成正壬烷了。

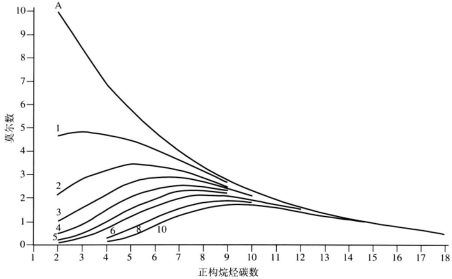


图 8–1　正构烷烃混合物的十次模拟实验成果

A—样品初始的正构烷烃分布，注入甲烷气达到平衡并除去气相后，各次正构烷烃的分布

（引自 Thompson，1987）

Thompson（1987）将其研究成果归纳成图 8–2，其纵、横座标分别为甲苯比正庚烷（nC_7）和正庚烷（nC_7）比甲基环己烷（$MCYC_6$），1 ～ 5 代表除去饱和气相进行模拟实验

产生的改变，该过程称之谓”蒸发分馏”，用向量（A）表示，向量6 → 7 和 8 → 9 代表在四个盆地（Zechstein，North Slope，Williston，coastal California）原油和凝析油中观测到组成发生顺序的变化属于“蒸发分馏作用”，向量（B）代表成熟作用，表现为芳香度伴随着晚期成熟作用的明显增长，10 是北美三个盆地未经蚀变的原生原油，$nC_7/MCYC_6$ 值小于 0.8（normal maturity），8 和 11 是假设储层深度加深导致热成熟度增加，$nC_7/MCYC_6$ 值为 0.8 ～ 1.5 的 mature oil，最后 12 以 Adorf 凝析油为例，其 $nC_7/MCYC_6$ 值大于 1.5，发生在储层温度相当于镜质组反射率为 1.6% ～ 1.8%。事实上，极丰富的轻芳香烃源自热裂解以及分馏作用，使甲苯 /nC_7 和间、对二甲苯 /nC_8 比值大于 1。向量（C）示意性的代表水洗作用，低分子量芳香烃化合物在原油运移期间被共生的和大气的水所溶解抽提，向量（D）代表生物降解作用，正、异庚烷值都极低，数据来自北美原油。

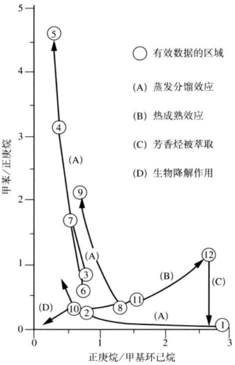


图 8−2　代表原油热演化和三种蚀变作用的趋势图（引自 Thompson，1987）

Thompson（1987）尚提出，热成因的凝析油类似过成熟原油，是高度裂解产物，这看来似乎未经蚀变作用而产生是很稀少的，所谓未成熟凝析油，部分原因基于石蜡指数低于那些 $nC_7/MCYC_6$ 值等于 0.5 ～ 0.8 的 normal oils，这可能包括或完全是因“蒸发分馏”降低了凝析油的表观成熟度。

Thompson（1988）发表“Gas-condensate migration and oil fractionation in deltaic systems”（在三角洲系统中天然气凝析油的运移和原油的分馏）一文，提议用“蒸发分馏”来描述储层中原油的几种次生变化现象，第一种，原油在储层中频繁地发生局部的蒸发；第二种，部分油溶入沿着断层上来的大量气中，形成独立的凝析气藏；第三种，具分馏内在证据的残留油，除显著地失去轻馏分端外，相对于链烷烃其轻芳香烃和环烷烃明显增加，由于残留油富含轻芳香烃但较重馏分具原始的芳香烃含量，所以形成芳香烃馏分的“S”型轮廓曲线，这是原油发生“蒸发分馏”作用轻烃选择性逸失的特征之一。在所分析的 158 个美国墨西哥湾岸原油中，经“蒸发分馏”作用改造具有“S”型芳香烃曲线的“蚀变”原油达 77.2%，油—油对比结果确认本区原油和凝析油具有同源性，进一步对美国 164 个原油的研究表明已遭“蒸发分馏”作用者可占到 60% 以上，因此，Thompson 认为“蒸发分馏”作用在美国广泛地分布。

二、国外研究动态和实例

Talukdar 等（1990）、Knudsen 和 Meisingset（1991）、Later S. 等（1991）、Dzou 和 Hughes（1993）都有实例报道。

1. *模拟实验——在石油运移充注过程中相控制分子的分馏（引自 Larter S 等，1991）*

Later S. 和 Mills N. 于 1991 年发表"Phase–Controlled molecular fractionations in migrating petroleum charges"一文，报导了一个模拟实验，其框架示意见图 8–3，用北海碎屑岩储层的轻质黑油充注过量的甲烷气至气油比为 3kg/3kg，这是用 PVT 仪器在 150℃、1000bar 条件下实现的，模拟成熟烃源岩或深的储层条件，然后原油在 PVT 仪器中沿着压力 / 温度的"运移"路线分离，在仪器中的温度、压力达到设计值平衡后采样，采样点和样品编号见图 8–3。样品在常温、常压条件下作族组成、稳定碳同位素、轻烃、芳香烃和饱和烃的色质等分析，图 8–4 和表 8–1 是图 8–3 中原油和凝析油样品的芳香烃馏分色谱图和各种甲基菲比值的数据表。本书提出在气相和液相化合物组成的物理分馏中，压力是主控因素，它甚至能影响十分高的分子量组成。较低分子量的同系物选择性地分馏到气相中，这能影响从烃源岩继承来的烃源岩沉积相或成熟度参数的讯息，如芳香烃组成的分布或甾烷碳数的分布，其他如 MPI 参数、饱 / 芳比，在汽油馏分中用作成熟度的参数也受这种分馏影响。在实验中，仅一级分馏时对参数的影响程度如甲基菲指数是很小的，但多级分馏影响就大了，实际上用传统的方法解释气—凝析油系统可能会有很多的问题。今后计划实验多级分馏的影响和实验存在三相（油、气、水）时分馏的影响。

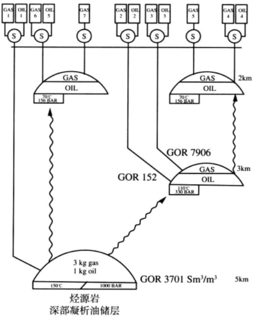


图 8–3 模拟实验的框架示意图

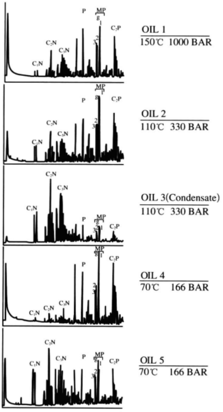


图 8–4 图 8–3 中原油样品的芳香烃馏分色谱图

表 8–1　甲基菲类比值的数据表

原油编号	2MP/3MP	3+2/9+1	9/1	MPI1	$R_{o,calc}$①
1	1.02	0.61	1.07	0.59	0.71
2	1.11	0.58	0.91	0.61	0.75
3	0.87	0.72	1.11	0.64	0.77
4	1.14	0.52	1.03	0.55	0.71
5	0.87	0.67	1.04	0.66	0.78

① 引自 Radke（1988）。

2. 实例——台湾西北沿海 K 油田原油、凝析油运移分馏的地球化学研究（引自 Drou L.I.P. 和 Hughes W.B.，1993）

K 油田位于台湾西北沿海 10miles 处，其地理位置和取样井位见图 8–5，图 8–6 是台湾盆地北部和 K 油田的地层剖面图，在深 1911 ～ 3649m 处生产原油和凝析油。

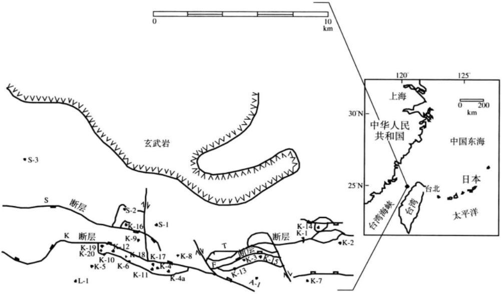


图 8–5　K 油田的地理位置和取样井位图

1）原油和凝析油的对比

由表 8–2 可见，21 个钻杆测试样的宏观特性数据变化很大，有棕黑色原油、微黄色和无色的凝析油，液相的 API 值从 32°～ 58°，饱 / 芳比的变化从 1.8 ～ 4.4，高分子量组成也有很大区别。例如 K–2 井油样 C_{15+} 组分所占比例很大，而 K–13 井油样超过十个碳的化合物就有很大减小（图 8–7），这种组成上的差别在 C_{10-} 也有反映，由 5.5% ～ 44.8%。尽管如此，K 油田的油有相似的 C_{13}—C_{20} 异戊间二烯化合物剖面（图 8–8），其曲线间的差别主要是因“轻”、“重”油中异戊间二烯化合物的相对量引起的，21 个油样的稳定碳同位素类型曲线也有相似的形态（图 8–9）。此外，K 油田原油和凝析油的降藿烷与藿烷的比值分

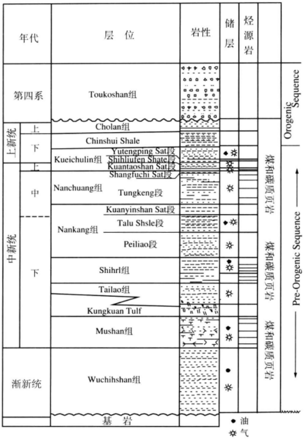


图 8-6 台湾盆地北部和 K 油田的地层剖面图

布在一个很窄的（0.61 ～ 0.83）范围，倍半萜—二萜和芳香烃的分布也指出全部油田的原油、凝析油的烃源岩有相似的有机相，在分布上的差别主要来自“轻”、“重”油中化合物的相对量。

表 8–2 21 个钻杆测试样的宏观特性数据表

样品编号	井号	井深（m）	密度 API	油的组成		C_{10+} 组成			饱 / 芳
				C_{10}（%）	C_{10+}（%）	饱和烃（%）	芳香烃（%）	非烃 + 沥青质（%）	
x–2381	A–1	3533.5 ～ 3539	34.0	9.2	90.8	63.8	13.7	4.5	2.0
x–2382	K–2	3020 ～ 3024	32.0	9.6	90.4	60.7	32.1	7.2	1.9
x–2383	K–4A	2498 ～ 2501	50.0	22.4	77.6	73.8	23.8	2.4	3.1
x–2384	K–11	2998 ～ 3033	50.0	43.3	56.7	76.2	23.1	0.7	3.3
x–2385	K–12	3102 ～ 3126	51.0	44.8	55.2	80.2	19.3	0.5	4.2
x–2386	K–13	3160 ～ 3166	52.0	39.5	60.5	74.7	24.4	0.9	3.1

续表

样品编号	井号	井深 (m)	密度 API	油的组成		C_{10+} 组成			饱 / 芳
				C_{10} (%)	C_{10+} (%)	饱和烃 (%)	芳香烃 (%)	非烃 + 沥青质 (%)	
x–2387	K–17	3189 ~ 3192	51.0	33.1	66.9	80.9	18.4	0.7	4.4
x–2388	K–18	3269 ~ 3271	48.0	38.2	61.8	73.4	25.8	0.8	2.9
x–2389	K–18	3219	48.0	28.6	71.4	76.6	22.7	0.7	3.4
x–2390	K–18	3127 ~ 3130	50.0	35.6	64.4	76.2	23.1	0.7	3.3
x–2391	K–18	3152 ~ 3170	50.0	36.3	63.7	76.5	23.0	0.5	3.3
x–2392	K–19	3333.5 ~ 3339	45.0	29.9	70.1	76.2	23.0	0.8	3.3
x–2393	K–19	3155 ~ 3160	50.0	36.3	63.7	76.1	23.4	0.5	3.3
x–2394	K–20	2857 ~ 2952	48.0	38.9	61.1	73.0	25.4	1.6	2.9
x–2395	L–1	3480 ~ 3485	36.2	5.5	94.5	70.2	26.7	3.1	2.6
x–2396	S–1	2254 ~ 2281	41.4	20.9	79.1	68.6	27.0	4.4	2.5
x–2397	S–2	2841 ~ 2849	51.0	42.5	57.5	70.6	28.3	1.1	2.5
x–2398	K–1	2381 ~ 2404	41.0	7.0	93.0	68.7	25.4	5.9	2.7
x–2399	A–1	3641.5 ~ 3649	43.0	5.9	94.1	61.7	34.6	3.7	1.8
x–2400	K–4	1924 ~ 1935	46.0	10.6	89.7	69.7	27.5	2.8	2.5
x–2402	K–4	1911 ~ 1915	58.0	42.9	57.1	79.3	20.0	0.7	4.0

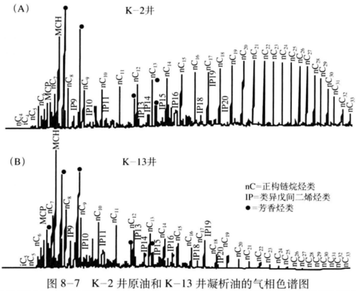


图 8–7　K–2 井原油和 K–13 井凝析油的气相色谱图

IP_9—含 9 个碳的类异戊间二烯烃；IP_{10}—含 10 个碳的类异戊间二烯烃；IP_{11}—IP_{20} 依次类推

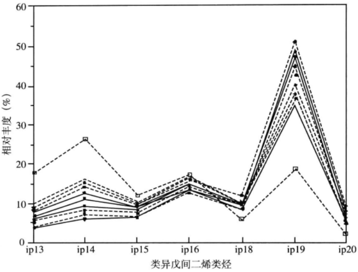


图 8-8　C_{13}—C_{20} 的异戊间二烯化合物剖面图

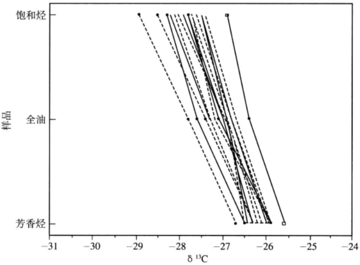


图 8-9　21 个油样的稳定碳同位素类型曲线图

2）原油和凝析油的成熟度

莫烷 / 藿烷比值在 0.13 ～ 0.27 范围，指出 K 油田的原油和凝析油成熟度不高且具相似性。大多数 K 油田原油和凝析油用 Radke（1987）提出的芳香烃成熟度参数 MNR、DNR、TNR1、MPI-1、MPR、MDR 和用 MPI-1 计算的镜质组反射率指出 R_o 在 0.7% ～ 0.9% 范围，油样中存在热不稳定的四环二萜（Dzou，1990）和惹烯（Allan 和 Larter，1983）化合物指出成熟度低于 1%，综合上述，K 油田原油和凝析油的成熟度低于因热裂解而产生的气—凝析油。

3）原油和凝析油的物源

多个证据指出 K 油田的原油和凝析油源自沉积在河相三角洲层系的陆源有机物质：K 油田的原油和凝析油中含有丰富的未知结构的 C_{15} 二环烷烃，它源自树脂，是沉积在河相三角洲环境烃源岩所产生原油中有特色的标志物 [如 Taranaki 盆地、莺歌海盆地和 Ardjuna 盆地（Dzou，1990）]；油中存在多种骨架的二萜烷类指出 K 油田的烃源岩中有多种裸子植物的输入；油中存在 18α（H）－奥利烷、可能是双杜松烷骨架的三萜烷类和丰富的 C_{29} 甾烷指出沉积环境为河相三角洲的烃源岩中有高等植物有机质的输入；含有高丰度的重排甾烷指出 K 油田的烃源岩中富含酸性的黏土（图 8-10）。

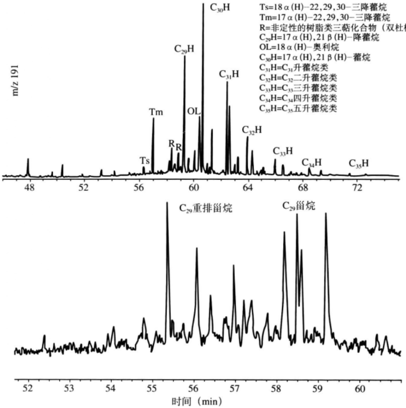


图 8-10　A-1 井（X-2399）油样的 m/z191 和 m/z217 质量色谱图

K 油田的原油和凝析油中含有丰富的轻芳香烃（甲苯、二甲苯）（图 8-11），这与烃源岩含有丰富的陆源有机质输入相符（Horsfield，1984）。

K 油田原油和凝析油的 Pr/Ph 值高达 5.08 ～ 9.16，指出其烃源岩处于典型的较氧化的沉积环境，常为陆源有机质的输入（Brooks 等，1969）。用 Pr/Ph 值与二苯并噻吩（DBT）比菲（P）做图（图 8-12），可用来对原油烃源岩的沉积环境进行分类（Hughes 等，1989），K 油田原油和凝析油的数据点落在“5 区”，为河相三角洲环境下的页岩和煤。

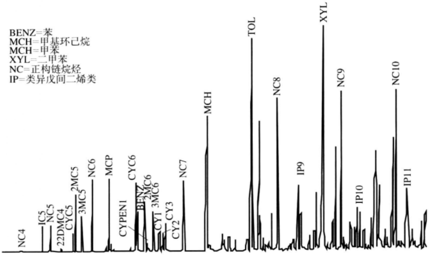


图 8–11　K 油田 X–2399 油样的 C_5—C_{10} 范围的气相色谱图

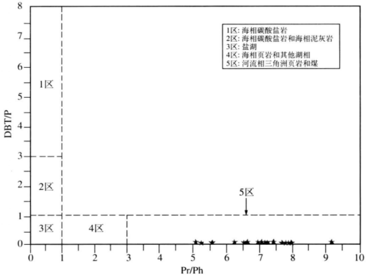


图 8–12　二苯并噻吩 / 菲（DBT/P）与姥鲛烷 / 植烷（Pr/Ph）的关系图

K 油田在晚渐新世至晚中新世期间是沼泽支流 / 三角洲前缘相，烃源岩是晚渐新世—中中新世近海和河口的煤层和黑色页岩，夹有砂岩储层，部分烃源岩总有机碳含量为 1% ~ 2%、氢指数可达 200mg/mg（烃 / 有机碳），草本干酪根含量达 40%，由细粒泥岩、碳质页岩和煤组成，间有有机碳含量较低的粉砂岩和砂岩，这些沉积物仅产生少量的液态烃，K 油田油藏的气油比很高（一般超过 20000m^3/m^3）。

4）运移—分馏 [Thompson（1987，1988）报道时称之为“蒸发分馏”]

K 油田烃源岩的成熟度剖面见图 8–13，镜质组反射率在 0.4% ~ 0.8% 范围，R_o 达

2.24% 的烃源岩发现在油田的西北部，靠近侵入的火山岩墙，与中—晚中新世期间重大的火山活动有关。凝析油的成熟度和物源指出它不可能源自后生作用晚期原油的热裂解，或富含树脂体的烃源岩在较低成熟度条件下生成的。

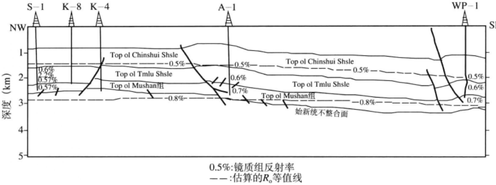


图 8–13 K 油田基于镜质组反射率数据的成熟度剖面（Modified 引自 Chou 等，1987）

Thompson（1987）提出用链烷烃含量与芳香度的关系图（图 6–14）来剖识“蒸发分馏”作用，可见 K 油田的油和凝析油均不是原生的，它们的分布大致与 Y 轴平行，富含轻芳香烃类化合物，与 Thompson（1987）报道的“蒸发分馏”作用一致。

K 油田原油和凝析油在油井的垂向剖面上（图 8–15）储层深度大的 API 较小，即密度较大，这是深部原油发生“蒸发分馏”沿断层向上运移再聚集成密度较低的油藏，按热演化的规律则深部成熟度高的原油密度应比浅部成熟度相对较低的原油低。

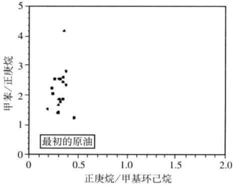


图 8–14 甲苯 / 正庚烷与正庚烷 / 甲基环己烷的关系图

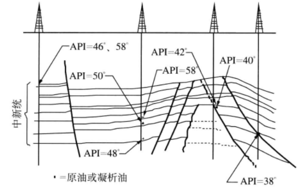


图 8–15 K 油田油井在不同深度储层中原油和凝析油的 API 密度

5）稳定碳同位素

“蒸发分馏”导致原油及其饱和烃的稳定碳同位素值轻于衍生的凝析油及其饱和烃（图8–16），直观地说基于样品的物理性质重的物质倾向于“下沉”，而轻的物质趋向于“上浮”，使凝析油的稳定碳同位素值重于它们的残留油。为了验证这一假设，测定了K4井两个储层靠得很近的油样X–2400（1924～1935m）和X–2402（1911～1915m）的正构烷烃单体烃稳定碳同位素值（图8–17），首先，随着正构烷烃碳数增加其稳定碳同位素值逐步下降，nC_{21}—nC_{27}比nC_{12}—nC_{19}的$\delta^{13}C$相对轻约2‰～4‰，凝析油饱和烃组分缺失稳定碳同位素值较轻的高碳数正构烷烃，因此，它全油的稳定碳同位素值重于其残留油，如图8–16所示。其次，凝析油饱和烃在nC_{12}—nC_{17}范围，其稳定碳同位素值一般是略轻于同碳数的残留油组分，这显示在单体烃中轻的同位素相对富集在气相中的“规律”似乎是对的。在K油田原油和凝析油稳定碳同位素值的变动通常可解释为受成熟度或物源的影响，本研究认为，这些变化是“蒸发分馏”所造成。

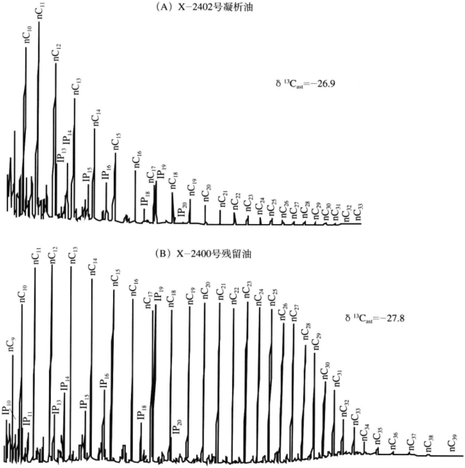


图8–16　K油田K4井C_{10+}饱和烃色谱图

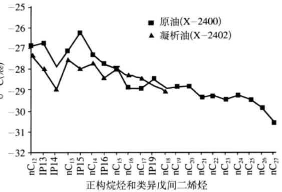


图 8-17　K4 井两油样正构烷烃的单体烃碳同位素图

6）结论

（1）K 油田的原油和凝析油是石蜡基的，Pr/Ph 值很高（>5.0），详细的地球化学分析说明它们是同源的，源自河道三角洲相的陆源有机质。

（2）用多种分子成熟度参数，包括烷基萘、烷基菲、甲基二苯并噻吩和 Pr/nC_{17}、Ph/nC_{18}，研究结果显示，在 K 油田区域内烃源岩的 R_o 值为 0.4% ~ 0.8%，该成熟度数据清楚地说明 K 油田的石蜡基凝析油不是后生作用晚期（R_o>1.2%）发生热裂解的产物。

（3）K 油田原油和凝析油的宏观特征变化很大，归因于烃类化合物在气、液两相中的分配系数不同，烃类化合物在气、液两相中物理的分配作用甚至影响仅差一个碳原子的化合物（如姥鲛烷和植烷），较低分子量的化合物（如姥鲛烷）被选择性地进入气相，这种分馏作用还可能使分子量较大的生物标志化合物的解释复杂化。

（4）K 油田凝析油饱和烃组分缺失稳定碳同位素值较轻的高碳数正构烷烃，因此，它全油的稳定碳同位素值重于其残留油，这不是通常被解释为受成熟度或物源的影响，凝析油饱和烃在 nC_{12}—nC_{17} 范围，其稳定碳同位素值一般是略轻于同碳数的残留油组分，显示较轻的同位素相对富集在衍生的凝析油中，这在油—油对比等研究工作中必须加以注意。

三、我国对“蒸发分馏”现象的研究动态

我国各油区的蒸发分馏现象也很普遍，如塔北沙 18 井（马柯阳，1995）；珠一、珠三坳陷（王培荣，1999）；塔里木盆地库车坳陷（王培荣，2000；梁狄刚，2003）；塔西南（王培荣，2000）；东濮凹陷文明寨地区文 23 井、南部马厂地区开 33 井等（王培荣，2002）；四川新场气田（王培荣，2003）；松辽盆地徐家围子（黄海平，2000）；柴达木盆地北缘南八仙油田（朱杨明等，2003）；东海西湖凹陷（傅宁，2003）；莺琼盆地（何文祥等，2004）；准噶尔盆地南缘（王培荣，2006）；渤中坳陷 BZ26-2 油田（陈斌，2006）等。

1. 实例 1——塔北沙 18 井石炭系蒸发分馏成因凝析油的地球化学证据（马柯阳等，1995）

原油蒸发分馏机制是一种非常重要且发生频率很高但仍未得到充分重视和深入认识的原油蚀变及凝析油成因机制。沙 18 井和沙 14 井位于塔北桑塔木断块构造中部，沿构造发现诸多油气藏的事实表明其两侧断裂可充当原油蒸发分馏的通道。沙 18 井（C）凝析油、沙 14 井（O）原油具有类似的甾烷、萜烷、无环类异戊二烯烷烃、GC—AED 硫谱、单体烃碳

同位素分布特征，表 8–3 选择受蒸发分馏影响较小的分子建立油—油对比参数，两者相关性很好。

表 8–3　沙 18 井（C）凝析油和沙 14 井（O）原油的油—油对比参数

井号 时代	井段 (m)	$\delta^{13}C_{饱}$ (‰)	$\delta^{13}C_{Pr}$ (‰)	$\delta^{13}C_{Ph}$ (‰)	Pr/Ph	三环萜		五环萜		甾烷 (ααα R)	二苯并噻吩	
						C_{19-21}/C_{23-24}	主峰	Tm/Ts	主峰		ΣMDBT/DBT	ΣDMDBT/ΣMDBT
沙 18（C）	5157	−31.91	−36.53	−35.17	1.17	0.94	C_{23}	0.39	C_{30} 藿	C_{27}>C_{28}>C_{29}	3.26	1.16
沙 14（O）	5295.25 ~ 5380.1	−31.96	−37.12	−35.38	1.18	0.92	C_{23}	0.42	C_{30} 藿	C_{27}>C_{28}>C_{29}	3.29	1.18

沙 18 井（C）凝析油和沙 14 井（O）原油的油—油对比参数的各项成熟度参数（表 8–4）相近，庚烷值、异庚烷值介于成熟和高成熟界线附近，萘、菲参数及其 $R_{c\,平均}$反映的成熟度更低，上述参数均小于冀中宁古 1 井高成熟凝析油。外来天然气是蒸发分馏作用发生的必要条件，值得提及的是，表 8–4 中由 $\delta^{13}C_1$ 推算的两个 $R_{o\,天然气}$值相近但远大于相应凝析油和原油的成熟度，说明沙 18 井（C）凝析油与天然气并不是寒武、奥陶系烃源岩的同期产物。综合上述结论并进一步考虑沙 18 井（C）凝析油成藏埋深达 5000 多米的储层“再熟作用”对各项成熟度参数的升高，认为沙 18 井（C）凝析油并非是海相腐泥型干酪根于高成熟阶段（R_o>1.3%）的产物。

表 8–4　沙 18 井（C）凝析油和沙 14 井（O）原油及天然气的成熟度参数

井号 (时代)	石蜡 指数	庚烷值 (%)	MNR	MPR	MPI_1	$R_{C\,平均}$ ①	[4–MDBT]/[1–MDBT]	苯 + 甲苯/ΣC_{6-7}(‰)	nC_6+nC_7/ΣC_{6-7}(‰)	$\delta^{13}C_1$ (‰)	$R_{o\,天然气}$ ② (%)
沙 18 (C)	2.25	35.29	1.71	1.66	0.83	1.03	10.82	10.30	37.60	−33.81	3.21
沙 14 (O)	2.68	34.81	1.43	1.51	0.86	1.01	9.87	19.39	18.45	−34.85	2.78
宁古 1 (Zg)	6.28	33	5.71	2.89	1.68	1.41					

① 据 MNR、MPR、MPI 推算的 R_m [Radke（1982，1984），R_m<1.35% 方程] 之平均值；② 据 Stahl（1975）和戴金星（1987）油型气回归方程计算之平均值。

综上所述，母质类型尤其是成熟度因素并非是造成沙 18 井（C）为凝析油而沙 14 井（O）为高蜡原油之差别的根本原因，它们较好的相关性、类似但并非很高的成熟度以及外来过成熟天然气的加入表明沙 18 井（C）凝析油源自原油蒸发分馏作用。

2. 实例 2——珠三坳陷文昌 A 凹陷

王培荣等（1999）在研究“珠三坳陷油源及油气二次运移方向”时，分析该地区原油轻烃 34 个，提出珠三坳陷文昌 A 凹陷部分原油具“蒸发分馏效应”。

文昌 A 凹陷存在南大断裂等深、大断裂；此外，A 凹陷部分气体样品成熟度 R_o 值在 1.4% ~ 1.8% 之间，而同层的原油成熟度 R_o 约为 1%，说明油气不同源或油、气同源但不同期，A 凹陷有 9 个测试层位的气油比超过 1000m³/m³，个别层位甚至超过 48000m³/m³（表 8–5），故推测 A 凹陷有与油不同源的外源气侵入的影响，具备发生蒸发分馏的地质条件。又样品轻烃色谱分析结果有较大的甲苯含量，由图 8–18 可见，部分样品点落在蒸发

分馏的趋势线上，在纵向剖面上 WC9－1－1 井原油从深到浅，气油比由小变大，密度则由重变轻（DST1 0.7837g/cm³；DST2 0.7651g/cm³；DST3 0.7627g/cm³）（表 8－5），原油受气侵影响愈大，残留油中的轻芳香烃含量增加愈多，甲苯 /nC_7 比值随之变大。

表 8－5　珠三坳陷文昌 A 凹陷油样及部分性能表

井号	测试号	井深（m）	层位	样品性质	汽油比（m³/m³）	甲苯 /nC_7	nC_7/MCYC$_6$	密度（20℃）（g/cm³）
WC9－1－1	DST3	3230 ～ 3250	珠海组	淡黄色凝析油	2209	1.01	0.70	0.7627
	DST2	3390 ～ 3415	珠海组	淡黄色凝析油	1296	0.74	0.72	0.7651
	DST1	3490 ～ 3525	珠海组	淡黄色凝析油	少量	0.56	0.47	0.7837
WC9－2－1	DST5	3344 ～ 3352	珠海组	淡黄色凝析油	1151	0.68	0.73	0.7552
	DST4	3661 ～ 3699	珠海组	淡黄色凝析油	3182	1.50	0.68	0.7583
	DST3	3770 ～ 3799	珠海组	淡黄色凝析油	5840	1.33	0.66	0.7652
	DST2	3968 ～ 4000	珠海组	淡黄色凝析油	7018	2.64	0.61	0.7637
WC14－3－1	DST5	1785 ～ 1792	珠江组	黑褐色挥发油	28.3	0.05	0.64	0.756
	DST4	2223 ～ 2240	?	黑褐色挥发油	212.6	0.35	0.59	0.7759
	DST3	2285 ～ 2301	珠海组	黄色挥发油	11805	0.69	0.64	—
	DST2a	2340 ～ 2365	珠海组	黄色挥发油	14650	0.52	0.52	0.7611
	DST1	—	珠海组	黄色挥发油	48947	0.53	0.51	0.75

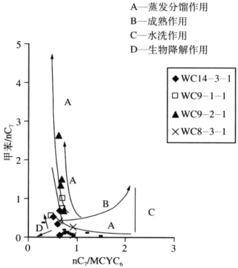


图 8－18　文昌 A 凹陷和 WC8－3－1 油样的甲苯 /nC_7 与 nC_7/MCYC$_6$ 图
（图版引自 Thompson，1987）

3. 实例 3——准噶尔盆地南缘油样普遍存在蒸发分馏现象

准噶尔盆地南缘具已成熟的多烃源岩层和多次的成藏史，卡因迪克、西湖、独山子、安集海、霍尔果斯、吐谷鲁、呼图壁、昌吉、古牧地、玛纳斯 22 个原油样加齐 34 井油样

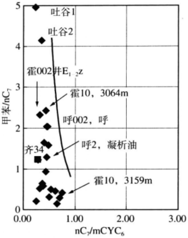


图 8−19　准噶尔盆地南缘油样的甲苯 /nC_7 与 nC_7/MCYC6 图

分析数据共 23 个，其甲苯 /nC_7 与 nC_7/$MCYC_6$ 的关系如图 8−19 所示，图中曲线引自 Thompson（1987）图版，吐谷鲁、霍尔果斯、呼图壁、齐古、玛纳斯半数油样的甲苯 /nC_7 值≥ 0.94，参照盆地腹部 47 个油样，其甲苯 /nC_7 值分布在 0.01 ～ 0.57，平均 0.26。吐哈、焉耆盆地煤系地层油样因物源中芳香烃类含量相对较高，而甲苯相对较丰富，16 个油样甲苯 /nC_7 的最大值为 0.43，平均 0.20，为此，推测南缘不少油样曾遭“蒸发分馏”的影响，暗示本区存在的深部地层烃源岩生成的气和（或）轻质烃的贡献不可忽视。

“蒸发分馏”的依据以霍 10 井 3064m 处原油为例。由图 8−20 可见，3064 ～ 3067m 处，密度为 0.7967g/cm^3，气油比很大，气侵分馏程度高，甲苯 /nC_7 值高达 2.44。3159 ～ 3170m 处为油层，密度为 0.8303g/cm^3，气油比小得多，甲苯 /nC_7 值仅为 0.24。油样做了轻馏分段 C_4—C_{13} 的分析，并用 PONA 软件做化合物定性和 C_6—C_{13} 各个碳数的族组成百分含量计算（方法见第一章、第二章）。霍 10 井 3064 ～ 3067m 和 3159 ～ 3170m 两个油样 C_6—C_{13} 轻馏分的链烷烃、环烷烃和芳香烃百分含量的分布见图 8−21，两者的分布趋势有些相似性，但 3064m（虚线）比 3159m 处（实线）C_6—C_{13} 轻馏分有明显低的链烷烃分布，和偏高的芳香烃分布，为 3064m 处油样存在气侵分馏效应提供了又一个证据，它为“残留油”，而 3159m 处原油可能为未曾遭气侵的原始油样。

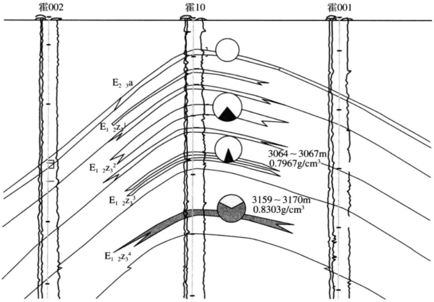


图 8−20　霍 10 井剖面图

白色为气；灰色为油

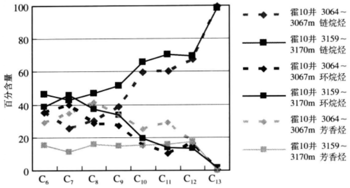


图 8–21　3064m 和 3159m 处两个油样 C_6—C_{13} 轻馏分的链烷烃、环烷烃和芳香烃分布图

4. 实例 4——四川新场气田

新浅 101 井和川孝 373–1 井均位于四川川西凹陷的新场气田，其井位分布和川西凹陷构造剖面、地层剖面均见图 8–22，油样做了轻馏分段 C_4—C_{13} 的分析，图 8–23 是三个油样 C_6 至 C_{13} 各碳数族组成的百分含量分布图，图 8–24 为三个油样 C_6 至 C_{13} 各碳数族组成比值的分布图。由图可见，川孝 373–1 井和新浅 101 井两个油样，其环烷烃类和 N/P、I/P、N/I 比值均相似，与同位于川西凹陷的石龙 2 井则有明显差别。川孝 373–1、新浅 101 两井位于同一气田，但储层一深一浅，储层较深的川孝 373–1 井（J_2s+x），油的密度较大（0.7851g/cm³），甲苯 /nC_7 高达 4.72，而储层较浅的新浅 101 井（J_3p），油的密度较低（0.7654 g/cm³），甲苯 /nC_7 为 0.82；储层层位较深油样的 A 和 A/P 比值高，P、I 低，较浅的油样则反之。从地质剖面图上看，有断层连通，且两油样中分子量较重受分馏影响较小的甾、萜化合物比值有一定的相似性，与石龙 2 井原油则有显著差别（表 8–6）。因此，判断新浅 101 井与川孝 373–1 井两油样同源，两油样之间存在“蒸发分馏”的关系，浅处为分馏油而较深处是残余油。

表 8–6　三个油样的部分生物标志物参数表

井号	层位	井深 (m)	密度 (g/cm³)	C_{29} 甾 20S/(20S+20R)	C_{29} 甾 ββ/(αα+ββ)	∑甾 / 藿烷类	γ–蜡烷 / C_{31}H (S+R)	C_{29}H/H	三环萜 / 藿烷类
石龙 2	大安寨段	2832	0.8248	0.34	0.70	0.24	0.09	1.82	0.27
川孝 373–1	沙溪庙组		0.7851	0.46	0.46	1.20	0.38	0.70	1.03
新浅 101	蓬莱镇组		0.7654	0.46	0.47	1.17	0.39	0.60	1.23

5. 实例 5——塔里木盆地库车坳陷

库车前陆盆地是塔里木盆地迄今为止发现的最大陆相油气富集区。库车坳陷的原油主要有三种分布形式（以三种不同的地质产状存在），第一种是坳陷内广泛分布的油气苗（或地表油砂），第二种是部分正常密度和少量高密度的原油（如 YH1、YH5、YH7 井古近系原油和 YM9 白垩系重油等），第三种是凝析油，在地层条件下以凝析气形式存在，它是目前坳陷内主要的原油类型。库车坳陷存在多种烃源岩类型，成熟度水平跨度大，后期改造作用，尤其是后期大量天然气注入已导致油藏的“蒸发分馏”作用强烈。

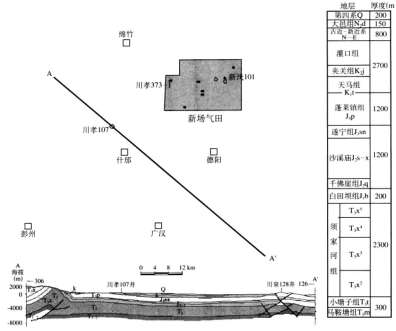


图 8-22　四川新场气田井位分布和川西凹陷构造剖面、地层剖面图

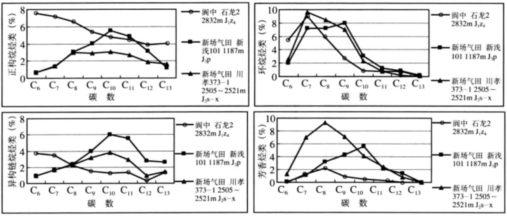


图 8-23　三个油样 C_6 至 C_{13} 各碳数族组成的百分含量分布图

由图 8-25 可见库车坳陷提尔根（TLG）、依南（YN）、牙哈（YH）许多原油样品点落在 Thompson（1987）发表的“蒸发分馏”演化线 A 的左右，特点是 C_7 的组成中甲苯的含量很高，这因为芳核具瞬间偶极矩，其极性比链烷烃相对较高一些，它在液相中的分配系数大于气相所致，使遭受过“蒸发分馏”的残余油中含有较高或异常高的轻芳香烃（苯、甲苯和二甲苯）化合物。KL3 井 3472 ～ 3479m（E）油样的全油色谱图（图 8-26）是一很好的例子，它因遭受大量甲烷气的洗涤，小于正辛烷的链烷烃在分馏过程中已进入气相而损失，而残余的液相中苯的浓度极高独树一帜。

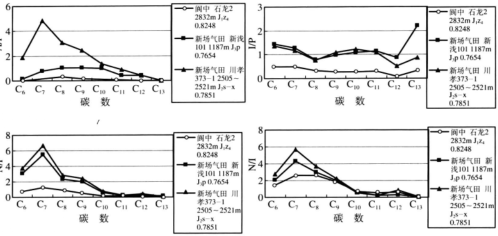


图 8-24　三个油样 C_6 至 C_{13} 各碳数族组成比值的分布图

A/P 代表芳香烃与正构烷烃峰面积的比值；I/P 为异构链烷烃与正构烷烃峰面积的比值；N/P 为环烷烃与正构烷烃峰面积的比值；N/I 为环烷烃与异构链烷烃峰面积的比值

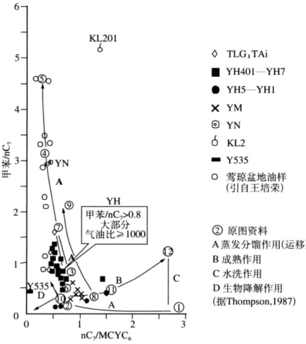


图 8-25　库车坳陷“蒸发分馏”和“热成熟”凝析油的分布图（引自梁狄刚，2003）

牙哈断裂构造带是库车含油气系统含油气层段最多的构造带，其东西向油、气藏剖面见图 8-27。

图 8-28 是自西向东各井的甲苯 / 正庚烷比值和气油比（GOR）的相互关系，西边 YH1（E）、YH102（E）为油田，原油产量不低，日产油 208 ～ 460m³，气油比均不高，为

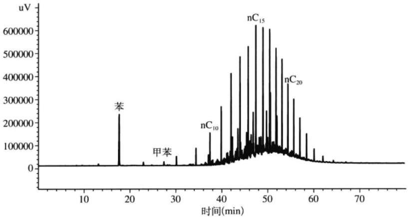


图 8-26　KL3 井 3472 ~ 3479m（E）油样的全油色谱图

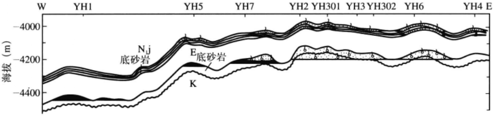


图 8-27　塔北牙哈凝析气田东西向气藏剖面图（引自梁狄刚，1999）

139 ~ 221m³/m³，其甲苯 /nC₇ 比值相当低，为 0.14 ~ 0.17。向东至 YH5 转变为具黑油圈的气—凝析油田，再向东 YH2、YH3、YH6 井则均为纯的气—凝析油田。油田中部、东部各井气油比多在 1000m³/m³ 左右（日产原油较低者未考虑），甲苯 /nC₇ 比值多大于 0.7，与气油比呈正相关趋势，其中最东端的 YH6 井（N_1j）气油比为 1129.6m³/m³，甲苯 /nC₇ 为 1.19，与西端原油相比，甲苯 /nC₇ 比值要高近 7 倍。这种气油比和甲苯 /nC₇ 比值的差异，说明牙哈构造带东端天然气侵作用比西端强烈，YH5、YH2、YH3、YH6 等各油样均落在图 8-25 的趋势线 A 上，说明这些凝析油均为受气侵影响发生“蒸发分馏”作用后的残余油，而不是原油因热裂解而形成的过成熟凝析油。

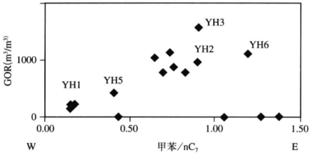
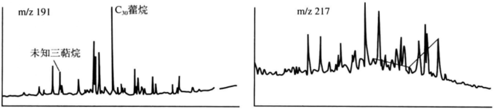


图 8-28　牙哈油气田自西向东各井气油比与甲苯 /nC₇ 值的关系图

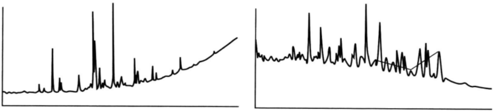
6. 实例 6——柴达木盆地北缘南八仙油气藏的蒸发分馏作用（朱杨明、苏文国等，2003）

南八仙油气田位于柴达木盆地北缘地区。是近年来在本区获得重大突破并具有重要勘探前景的区块。该油气田有两套含油气层系，浅层（N_2^2—N_1）主要产天然气、凝析油和轻质油；深层（E_3^1）原油的油质相对较重，因而其油气源成因关系与成藏演化机制是人们关切的问题。

南八仙背斜的地面构造北缓南陡，地下构造是一个被东西向的仙南、仙北大断层和北翼深层南北向断层复杂化的背斜构造。南八仙油田浅层原油油质很轻，密度在 0.705 ～ 0.758g/cm³，深层原油油质稍重，密度为 0.830 ～ 0.851g/cm³。这些原油呈明显的姥鲛烷优势，Pr/Ph 值均大于 3，变化范围为 3.05 ～ 3.87，表明油源为氧化性较强沉积环境中的成油母质。在其三环萜烷系列中，C_{19}—C_{21} 低碳数化合物占优势，以 C_{19} 为主峰；甾烷中 C_{29} 化合物占优势，相对含量大都在 65% ～ 70%；芳香烃组分中富含联苯系列化合物，约占芳香烃总量的 50%；原油全油碳同位素值为 −25.2‰～ −26.3‰，表明油源主要来源于煤系烃源层。天然气中甲烷占 90% 左右，干燥系数约为 0.95；$\delta^{13}C_1$ 为 −24.26‰～ −28.92‰，$\delta^{13}C_2$ 为 −22.45‰～ −25.78‰，$\delta^{13}C_3$ 为 −21.85‰～ −22.86‰，具有煤成气地球化学特征。分析资料表明，本油田浅层与深层原油有相似的地球化学特征。它们的 Pr/Ph 值和类异戊二烯烃系列对比曲线相近。在 m/z191 质量色谱图上（图 8−29），浅层原油（仙 6 井，N_2^1）和深层原油（仙 5 井，E_3^1）均有较高的 $C_{29}T_S$ 和 C_{29}、C_{30} 重排藿烷及 C_{30} 未知五环三萜烷（T_S 前）；在 m/z 217 质量色谱图上，C_{27}—C_{29} 甾烷都呈反“L”形分布，都有丰富的重排甾烷，C_{29} 甾烷的异构化程度也相近。其正构烷烃单体烃碳同位素值分布曲线相吻合，同位素值均随碳数的增加呈逐渐变轻的趋势（图 8−30）。这些地球化学特征的一致性说明浅层原油与深层原油同源。



（a）仙6井N_2^1 905.8～909.4m井段原油



（b）仙5井E_3^1 2884.5～2889.0m井段原油

图 8−29　仙 6 井浅层（N_2^1）和仙 5 井深层（E_3^1）原油 m/z191、m/z217 质量色谱图

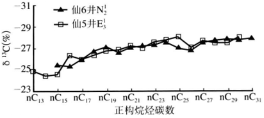
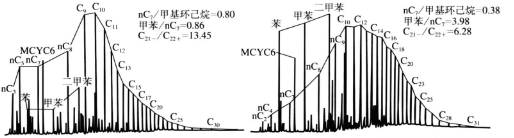


图 8-30　仙 6 井浅层（N_2^1）和仙 5 井深层（E_3^1）原油正构烷烃碳同位素值分布曲线

虽然本油田浅层与深层原油同源，但两者的轻烃组成和正构烷烃系列分布模式存在显著差异，可能是蒸发分馏作用所致。如图 8-31b 所示，仙 5 井 2884.50 ~ 2889.00m 井段的深层原油在 nC_5—nC_9 范围的轻烃化合物组成分布特殊，其苯、甲苯、二甲苯等芳香烃化合物及甲基环己烷含量异常高，远高于同碳数的正构烷烃；甲苯与 nC_7 比值高达 3.98（图 8-32），而 nC_7 与甲基环己烷比值很低，仅为 0.38。与浅层原油形成鲜明对照，仙 6 井（图 8-31a）等浅层原油轻烃以正构烷烃占优势，苯、甲苯、二甲苯等低分子量芳香烃化合物含量低，甲苯与 nC_7 和 nC_7 与甲基环己烷比值分别为 0.27 ~ 0.86 和 0.80 ~ 0.99（图 8-32）。作为同源原油，这两层系原油轻烃之间的上述差异不同于一般原油运移作用所造成的差别，后者主要反映在高、低分子量化合物相对含量及某些化合物不同构型异构体比值上。这种轻烃组成的异常分异是蒸发分馏作用所特有的。其原因是，在蒸发分馏过程中，能溶于气相并被携带走的化合物主要取决于其蒸气压的大小。芳香烃化合物由于具有极性和 π 键结构而产生分子间的相互作用引力，致使其蒸气压下降，因而不易进入气相而残留在原油中；而正构烷烃蒸气压高易溶入气相被携带走。这样，经过蒸发分馏作用之后的残留油以高芳香性和低石蜡性为特征，即轻烃组分中甲苯与 nC_7 比值高，nC_7 与甲基环己烷比值低。仙 5 井 E_3^1 深层原油的轻烃组成符合残留油的特征，因而可认为南八仙深层油藏经历过蒸发分馏作用。而 N_1—N_2^2 浅层凝析油则是深层油藏发生蒸发分馏的产物，因而与深层原油相比，其轻烃中正烷烃相对富集。



a. 仙6井　905.80 ~ 909.40m N_2^1蒸发分馏成因的凝析油　b. 仙5井　2884.50 ~ 2889.00m E_3^1经蒸发分馏作用后的残留原油

图 8-31　仙 5 井深层和仙 6 井浅层原油全油气相色谱图

据本区烃源岩成烃演化史研究，侏罗系生油层在始新世末至渐新世早期开始大量生成油气，生油高峰主要在渐新世中期，在渐新世末至中新世进入生气为主的高演化阶段。南八仙构造是前中生界的古构造，在渐新世已形成完整的圈闭，与烃源岩生、排烃期有良好的配置，加之本区发育一套稳定的 E_3^1 泥质岩区域盖层，因而在渐新世本构造形成了 E_3^1 原生油气藏。上新世（N_2）发生的喜马拉雅运动三幕使本区产生了强烈的构造运动，导致南八仙构造进一步隆起，使油气藏压力降低，并在浅部形成与深部断层相交的滑脱型逆断层（图 8-33），为油气的垂直运移提供了通道和动力。这样导致早期形成的深层（E_3^1）油气藏遭受到改造和破坏，产生蒸发分馏作用，使大量气相物质携带原油中的低—中等分子量的

化合物沿断层运移至浅层（N_2^2—N_1）圈闭中形成次生的凝析油气藏。

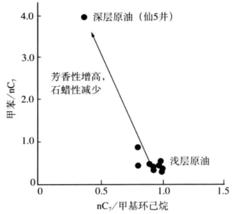


图 8–32　浅层与深层原油甲苯 /nC_7 和 nC_7/ 甲基环己烷值分布

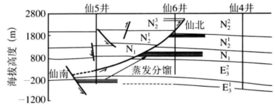


图 8–33　南八仙油气藏蒸发分馏作用示意图

试油资料表明，南八仙油气藏存在两个不同的压力系统。浅层（N_2^2—N_1）基本上属正常的压力系统，压力系数在 0.93 ~ 1.18；而深层（E_3^1）属异常高温高压系统，压力系数在 1.58 ~ 1.82，是构造抬升且盖层封闭条件好所致。这也说明深层油气藏发生蒸发分馏作用具有间歇性，只有断层开启时才能发生。该油气藏的蒸发分馏作用也与本区的地球化学背景有关。南八仙油气演化程度较高，原油甾烷 $C_{29}S/(S+R)$ 值为 0.45 ~ 0.51，接近其平衡值，依据 Mango 轻烃参数计算的原油生成温度为 130 ~ 135℃，相应的镜质组反射率值为 0.93% ~ 0.99%，因而油藏中富含气态烃，具备蒸发分馏发生的基本条件。相应地，它们的烃源岩已达较高的演化阶段，加之主要为煤系地层，可生成大量以甲烷为主的天然气，能不断运移进入油气藏，提供油气藏发生蒸发分馏作用必需的气相物质，致使蒸发分馏作用能多期发生。

7. 实例 7——东海西湖凹陷油气“蒸发分馏”成藏机制（傅宁等，2003）

西湖凹陷位于东海陆架盆地东部坳陷的北部，面积约 $4.6\times10^4km^2$，系东海海域油气勘探的重点凹陷。该凹陷形成于晚白垩世，经历了断陷—坳陷—区域沉降 3 个演化阶段，新生界碎屑岩系最大厚度达 15km。钻井揭示的烃源岩系有中—上始新统平湖组、渐新统花港组和中新统。平湖组为海陆过渡相沉积，是主要烃源岩系，暗色泥岩厚度大、分布广、煤层发育，有机质丰度普遍为中等—高，类型主要为含腐泥的腐殖型（$Ⅲ_1$ 型），显微组分以镜质组为主，含类脂组，生烃潜力较高，目前大部分处于生油窗和湿气带内。据地震地层学分析，尚未钻及的下始新统烃源岩系是海相沉积，推测其有机质丰度较高，类型较好。

目前西湖凹陷内已钻探井、评价井 29 口，发现平湖、春晓、天外天等一批油气田，获天然气储量约 $2000\times10^8m^3$。平湖气田已投入开发，具有年产 60×10^4t 原油和 $4\times10^8m^3$ 天然气的能力。

分析西湖凹陷 30 个原油样品，原油主要为凝析油和轻质油，密度小于 $0.84g/cm^3$ 的占总样品的 84%，原油全烃色谱的正构烷烃主要呈双峰型分布，最大碳数 nC_{34}，主峰碳为苯、甲苯、轻芳香烃及甲基环己烷等（图 8–34）；姥鲛烷优势明显，Pr/Ph 值普遍大于 7，说明

陆源高等植物贡献十分重要；用轻烃数据计算的原油甲基环己烷指数均大于50%，说明原油母质主要为腐殖型（Ⅲ型），来源于陆源高等植物。原油色—质分析结果表明，本区原油高碳数的甾烷、五环三萜烷含量甚微，轻质油样品基本检测不出；但所有原油（凝析油）样品中都检测到丰富的三环二萜烷和四环二萜烷，后者（海松烷、扁枝烷、贝壳杉烷）尤为丰富，在其RIC图上均能清楚地见到，表明西湖凹陷的成油母质主要是陆源高等植物中的裸子植物，与煤系烃源岩关系密切。

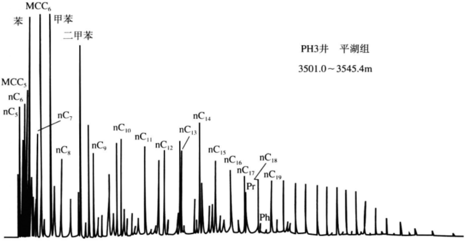


图8–34 西湖凹陷原油全烃色谱圈

西湖凹陷油气藏具有先油后气的两期成藏特征，后期充注的天然气对早期油藏改造强烈，各气藏均为蒸发分馏作用形成的次生凝析气藏（图8–35）。

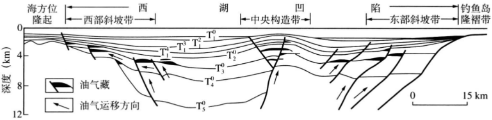


图8–35 西湖凹陷油气成藏模式示意图（据王春修，2001）

根据对蒸发分馏效应的判别标准（Thompson，1983，1987），本区大部分油气藏存在蒸发分馏作用：①目前发现的大部分油气藏分布在中央隆起带和西部斜坡带，主体为断块型油气藏。西部斜坡带主断裂一直断至凹陷深部的平湖组烃源岩，中央隆起带非常发育的断裂也切至平湖组烃源岩（图8–35），成为烃类运移的重要通道，是出现蒸发分馏作用的重要地质背景。②各产层气油比均很高（大多为4000～7000 m^3/m^3），表明有大量外源天然气输入。而盆地模拟结果表明，花岗、平湖组烃源岩累计生气总量可达$2975\times10^8m^3$，生油量达147×10^8t，生气量远大于生油量，是发生蒸发分馏作用的有利物质条件。③原油全烃色谱表明，本区大部分原油（凝析油）低分子量的轻烃有损失，而低分子量的芳香烃和

环烷烃（图 8–34）丰度高，且原油中甲苯 $/nC_7$ 值随深度变浅逐渐降低，庚烷值在纵向倒转，密度也由深到浅倒转变轻（图 8–36）。④在区别原油 4 种次生变化（蒸发分馏、成熟、水洗、生物降解）的模式图 Thompson（1987）上，本区大部分原油样品落在蒸发分馏作用的演化曲线上（图 8–37），说明各油气藏受蒸发分馏作用的影响显著。

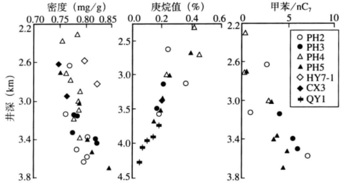


图 8–36　原油（凝析油）密度、庚烷值和甲苯 $/nC_7$ 与深度的关系

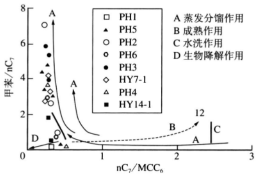


图 8–37　原油次生变化模式图（图版引自 Thompson，1987）

8. 实例 8——莺—琼盆地原油的蒸发分馏作用（何文祥等，2004）

莺—琼盆地位于南海北部西缘海域，坳陷中部沉积了厚逾万米的海相新近系及第四系，以发育大量泥底辟构造为重要特征。快速沉降、高地温场（平均地热梯度为 4.25℃ /100m）以及强烈的热流体活动，导致盆地中部普遍存在超压现象，最高压力系数达 2.3，为底辟带流体压裂及天然气幕式运移创造了良好地质条件，也使本区油气成藏演化模式不同于一般的沉积盆地。对研究区 23 个原油样品进行全烃色谱分析，图 8–38 是莺—琼盆地具有代表性的原油气相色谱图，样品含异常高的苯、甲苯和二甲苯等芳香烃化合物，远高于同碳数的正构烷烃。甲苯与 nC_7 的比值很高，有些样品甚至高达 10.3，而 nC_7 与甲基环己烷比值较低，均小于 0.4。

Thompson（1987）曾提出用上述两个参数来区分蒸发分馏、成熟、水洗、生物降解 4 种作用，其模式图见图 8–39，本区样品基本沿蒸发分馏作用的演化曲线分布，表明原油经历过不同程度的蒸发分馏作用。

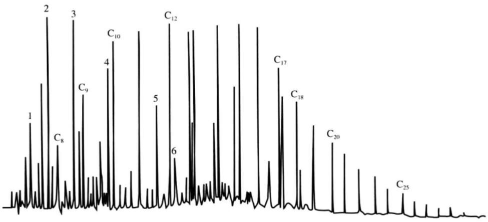


图 8-38 LD20-1-2 井凝析油全烃色谱图

1—苯；2—甲苯；3—二甲苯；4—三甲基苯；5—萘；6—甲基萘

莺—琼盆地主要发育三亚组、梅山组两套烃源岩，至莺黄组沉积时期已开始生成油气，埋深超过 2800m 时进入生油气高峰期，但垂向上相互叠置的多重压力系统使深部超压系统的流体很难运移，当压力积累到一定程度时必将导致泥岩层发生底辟运动，形成的裂缝和断层成为油气运移通道。底辟作用形成的背斜为油气聚集提供了良好的圈闭条件，深层圈闭的压力随着油气的不断注入而增大。油气沿断裂系统发育的底辟构造运移至浅层圄闭，当流体排出后，含油圈闭压力下降并与周围压差增大，加上外源气不断增补，又会驱使欠压实泥岩的流体向底辟核方向流动，然后再集中排放，这种幕式运移必将使油气藏发生蒸发分馏效应（图 8-40）。

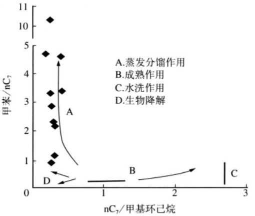


图 8-39 油样的甲苯 /nC_7 和 nC_7/ 甲基环已烷相关图

（图版引自 Thompson，1987）

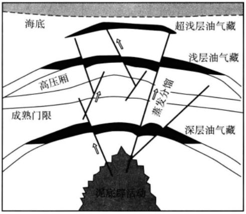


图 8-40 油气发生蒸发分馏作用示意图

9. 实例 9——渤中坳陷 BZ26-2 油田油气地球化学特征及其成藏意义（陈斌等，2006）

渤中坳陷 BZ26-2 油田发现正常油藏和凝析气藏两类油气藏，深层凝析气藏为热成因，浅层凝析气藏为蒸发分馏成因。综合分析表明 BZ26-2 油田是一个具有双向油气来源、多期次充注、经历多种后生作用的复合成因油气田。

在油田北部BZ26–2–1井埋深分别为2282m（3号油藏）和2480 m（2号油藏）的馆陶组两个原油样品中检测到了丰富的25– 降霍烷系列，表明原油曾遭受到比较严重的生物降解作用。由于正构烷烃最易被生物降解，因此其原油中正构烷烃丰度应该很低甚至缺失，但在这两个原油样中都存在丰富而完整的链烷烃系列，碳数分布范围宽，主峰碳为C_{19}，呈前峰型。而在该井3003m的1号潜山凝析气藏的凝析油中则没有检测到25– 降霍烷系列（油藏位置见图8–41）。定量色质分析结果表明这3个原油样品正构烷烃和植烷系列的浓度相似，Pr/Ph、Pr/nC_{17}和Ph/nC_{18}特征相近，反映3个原油链烷烃同源。但比较其三萜烷组成后发现，埋深较浅的两个原油样品（2号和3号油藏）中伽马蜡烷含量较高，伽马蜡烷/C_{31}藿烷（S+R）分别为0.31和0.34；而埋深大的原油（1号油藏）中伽马蜡烷的含量很低，伽马蜡烷/C_{31}藿烷（S+R）仅为0.039，两者相差近10倍，反映浅部与深部油源有显著差异。以上生物标志化合物的差异表明浅部两个油藏至少经历两期油气充注成藏，早期充注的是伽马蜡烷含量高的原油，然后遭受比较严重的生物降解，链烷烃基本消耗贻尽，而甾、萜烷生物标志物则保留了下来；晚期充注的是伽马蜡烷含量低的凝析油气，该期油气自深向浅依次充注，先充注深部潜山圈闭，最后充注到上部曾经发生了生物降解的油藏。由于凝析油生物标志化合物含量很低，因此浅层原油仍然保留了高的伽马蜡烷含量，链烷烃则呈现后期凝析油的特征。

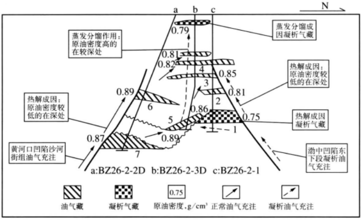


图8–41　BZ26–2油气藏油气运聚模式

1～7为油藏编号

油藏剖面表明，位于该构造南北部分别靠近2个凹陷的油藏，原油的密度随深度增加而降低，表现为油气成藏受烃源岩热成熟程度的控制，深层靠近生烃洼陷晚期充注的原油成熟度较高故密度较低，浅层早期充注的成熟度相对较低的原油密度较高。但该构造中部BZ26–2–3D井所钻遇的油藏浅层为凝析油气藏，深部油藏原油密度却随深度增加而增加，与热解成因油气性质刚好相反。轻烃参数表明，BZ26–2–3D井深层东营组油藏比浅层馆陶组油藏具有较高的芳香度，这可能是蒸发分馏作用的结果。就BZ26–2油田来说，构造北边渤中凹陷东营组凝析气持续向南向上注入深部5号油藏形成气顶，受后期构造活动影响，气顶气携带原油轻质组分溶出并向上运移到较浅层位油藏，然后再溶出再运移，最后在浅部有利圈闭聚集形成凝析气藏。因此深层凝析气藏为热成因，浅层凝析气藏为蒸发分馏成因。

综合以上分析表明，BZ26–2 油田是一个双向油源供烃、多期次油气充注、经历多种后生作用的复合成因油气田。黄河口凹陷沙河街组烃源岩生成的成熟原油沿断裂由深到浅，由南向北充注；渤中凹陷东下段高成熟烃源岩生成的凝析油气沿断裂由深到浅，由北向南充注。构造中部深层油气藏发生蒸发分馏作用，使浅层出现凝析气藏，浅层普遍遭受生物降解。其成藏主控因素主要表现为以下 3 方面：

（1）南北两个富烃凹陷是充足的油气源，但受各凹陷烃源岩有机质类型与成熟度差异的控制，南边黄河口凹陷沙河街组烃源岩以提供原油为主，北边渤中凹陷东下段烃源岩以提供凝析油气为主。

（2）多套成藏组合与多条断层构成了该构造形成复式油气聚集的成藏地质要素，最终形成了多含油气层系、多种圈闭类型和多种油气藏类型的复式油气藏。

（3）该构造油气成藏受生物降解、蒸发分馏和热成熟作用的影响，形成了复杂的油藏成因类型，包括生物降解过的正常密度原油油气藏、热成因凝析油气藏和蒸发分馏成因凝析油气藏。

10. 实例 10——松辽盆地徐家围子深层天然气（黄海平等，2000）

松辽盆地是一个中—新生代大型非海相沉积盆地，其演化过程包括裂陷期和坳陷期两个阶段。深层是指泉二段以下地层，自上至下由泉头组、登娄库组、营城组、沙河子组和火石岭组组成，相当于裂陷期形成的产物。徐家围子断陷位于古中央隆起带东部，面积约 5350km^2，断陷在晚侏罗世到早白垩世早期形成。深部地层厚度一般在 1500 ~ 3000 m 之间，最大为 4000 m，暗色泥岩厚在 500 ~ 2000m 之间，有机碳含量较高，其中以沙河子组烃源岩为最好，有机碳平均质量分数高达 2.25%，氯仿沥青“A”高达 0.475%，为断陷中主要的烃源岩。有机质类型也以沙河子组为最好，Ⅱ型干酪根达 44.4%，登娄库组次之，泉一、泉二段最差。

徐家围子深层天然气的组分和碳同位素组成呈现出比较复杂的面貌，除有一个样品显示典型油型气特征外，其余气体的甲烷碳同位素较重，反映了高成熟煤型气特征，而重烃气体碳同位素偏轻，具油型裂解气的特征，表明研究区天然气既有干酪根直接形成的原生裂解气，也有从原油裂解成的次生裂解气，这些气体是在高成熟—过成熟阶段形成的。

构造高部位上天然气碳同位素组成的倒转可能与盖层微渗漏造成的蒸发分馏作用有关。构造高部位尤其是背斜轴部微裂缝和断层均较发育，天然气散失量明显大于构造翼部，因此其碳同位素的变化较大，而埋深大的气藏散失的机率较小，天然气组分和碳同位素仍保留其本来面貌，这能较好地解释昌德和汪家屯气藏浅层同位素异常重，而重烃含量却较高的现象。

四、影响甲苯 /nC_7、$nC_7/MCYC_6$ 参数值变异因素的讨论

Thompson（1987）报道了区分原油热演化和蒸发分馏、生物降解、水洗三种蚀变作用的趋势图（图 8–2），现分别予以进一步的讨论。

1. 原油蚀变对甲苯 /nC_7、$nC_7/MCYC_6$ 参数值影响的讨论

当原油遭受蒸发分馏时两参数值变化的规律如前所述，众多国内、外实例证明图中“蒸发分馏”的向量是有效的，在此不再复述。生物降解作用使 nC_7 优先被细菌消耗，$nC_7/MCYC_6$ 比值明显下降，而甲苯 /nC_7 则可能有所增高。图 8–42 是 16 个正、异庚烷值均分别小于 18、1 的生物降解油，它们的分布似与 Thompson（1987）报导的图 8–2 中指示生

物降解的向量方向不完全一致，除向左下方外，尚有向左上方的变化。

据 Peters 等（2005）报导，硫酸盐热化学还原反应（TSR）是另一种能够强烈影响甲苯 $/nC_7$ 和 $nC_7/MCYC_6$ 比值的因素，这可显示在一张根据源自 Smackover 碳酸盐岩的一组原油数据绘制的甲苯 $/nC_7$ 与 $nC_7/MCYC_6$ 示意图中（图 8–43）。中等程度的硫酸盐热化学还原反应（TSR）似乎可以轻度地提升甲苯 / 正庚烷的比值，但却对正庚烷 / 甲基环己烷的比值没有什么影响。然而，在几个 TSR 严重蚀变的原油实例中，甲苯 / 正庚烷的比值能够急剧地升高而正庚烷 / 甲基环己烷的比值则出现了下降。

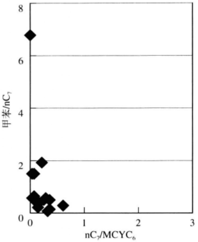


图 8–42 生物降解油的分布图

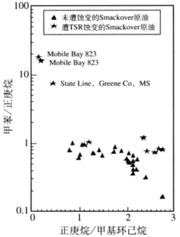


图 8–43 TSR 影响甲苯 $/nC_7$ 与 $nC_7/MCYC_6$ 的示意图（引自 Peters，2005）

Rooney（1995）应用单体烃同位素分析来区分只遭受轻度、中等程度 TSR 蚀变的 Smackover 原油和经历了热裂解蚀变的原油。这种区别在仅仅依据组分数据的差异来划分时并非显而易见。State Line 和 Mobile Bay 流体遭受严重 TSR 蚀变的程度在单体烃同位素分析和组分变化上均有明显的反映。Mobile Bay（阿拉巴马州近海）的凝析油蚀变得很厉害以至于大多数的常规烃类都遭受了破坏使剩余的流体高度富集金刚烷（金刚烷类）。

2. 成熟作用对甲苯 $/nC_7$、$nC_7/MCYC_6$ 参数值影响的讨论

Thompson（1987）报道图 8–2 中，有一条表示成熟作用的向量趋势线（B），Thompson 认为当正庚烷 / 甲基环己烷比值大于 1.5 时，原油和凝析油属于过成熟，即处于与晚期生烃或热裂解有关的成熟度阶段（$R_o > 1.2\%$），它的提出是基于对 Zechstein 盆地高熟凝析油的经验观测，Peters 等（2005）认为 Thompson 的这个热演化矢量是不正确的。正庚烷 / 甲基环己烷比值的大小高度地依赖于烃源岩干酪根的类型，富含藻类的干酪根在正常的生、排烃阶段中会生成很高的正庚烷 / 甲基环己烷比值（1.5 ~ > 5）。而 Thompson 的图 8–2 中的几个蚀变矢量却显示出这些原油为过成熟油以及水洗作用已使甲苯流失，但这并不是事实。因为把甲苯 $/nC_7$ 和 $nC_7/MCYC_6$ 比值与独立的热成熟度（包括生物标志化合物和同位素数据在内的）评价参数进行对比时，伊拉克原油并未显示出任何高温生烃的迹象。我们在与热裂解成因相关的原油中已观测到了正庚烷 / 甲基环己烷比值的轻微上升，但它并未相应地出现甲苯 / 正庚烷比值的增加（Peters，2005）。338 个中国原油按 C_{29} 甾 20S/

(20S+20R）成熟度参数分成未熟、低熟、成熟、高熟三类，投入到 Thompson 图版中（图 8–44），也未观察到向量（B）为成熟作用的趋势线。必须注意，原油混源必然会影响原始的甲苯 /nC_7 和 nC_7/$MCYC_6$ 发生变化，在图 8–44 中可观察到不少生物降解油（*）的 nC_7/$MCYC_6$ 值较高（约 >1），那都是混源油，这在第六章第一节中已做了较深入的讨论。

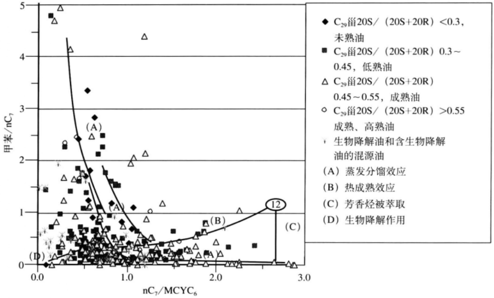


图 8–44　338 个中国原油（其中有 31 个生物降解油）按 C_{29} 甾 20S/（20S+20R）成熟度参数分成未熟、低熟、成熟、高熟三类投入到 Thompson 图版中

3. 沉积环境对参数值甲苯 /nC_7 和 nC_7/$MCYC_6$ 的影响（详见第七章）

源自盐湖相原油的 C_7 族组成特征：芳香烃高（平均约 30%）；甲苯 / 正庚烷值高（一般＞ 0.6）（王培荣，2005）。江汉油田王四 13–4 井（1246.4 ～ 1254.4m）原油的甲苯 /nC_7 和 nC_7/$MCYC_6$ 值分别为 9.23、0.98；吐哈、焉耆盆地煤系地层油样因物源中芳香烃类含量相对较高，而甲苯相对较丰富，16 个油样甲苯 /nC_7 的最大值为 0.43，平均 0.20。

772 个中国原油轻烃的 nC_7/$MCYC_6$ 值中有 12 个（约占 2%）其值大于 3，胜利油田王斜 131 井（3064.4 ～ 3094.0m）原油最高达 17.49，它的分布范围比 Thompson（1987）发表的图版（图 8–2）宽得多，推测这与沉积环境和物源有关。Peters（2005）报导富含藻类的干酪根在正常的生、排烃阶段中会生成很高的庚烷 / 甲基环己烷比值（1.5 ～＞ 5）。

五、小结

（1）发生“蒸发分馏效应”应具备的地质背景——Thompson（1987，1988）报道和实例报道归纳如下：

① 有深大断裂发生、存在，并有过量的外源气，油、气不同源或同源不同期，发生气侵而产生“蒸发分馏”作用。

② 油藏因构造抬升、断层活动使原油在储层中压力下降，向上运移发生“蒸发分馏”并聚集在浅处圈闭，该过程有可能发生多次。

“蒸发分馏效应”成因的原油或凝析油与热成因的凝析油的区别主要表现在：

“蒸发分馏”成因的残余油（即在“蒸发分馏”过程残存在液相中原油）：①分子量较低的链烷烃有损失；②具异常高的低分子量芳香烃和环烷烃，甲苯 /nC_7 值升高，样品点落在 Thompson（1987）发表图版的趋势线 A 上；③较深部原油和其上部凝析油之间有不同的轻烃面貌，但 C_{15+} 较重部分相似，选择受蒸发分馏影响较小的分子建立油—油对比参数，两者相关性很好，是同源的；④在垂向剖面上，较深处的油密度较高；⑤凝析油全油的稳定碳同位素值重于其残留油，凝析油饱和烃在 nC_{12}—nC_{17} 范围，其稳定碳同位素值一般是略轻于同碳数的残留油组分。

“蒸发分馏”成因的分馏凝析油（即在“蒸发分馏”过程向上逸出的气相组分，在浅处圈闭聚集的凝析油）：①分子量较低的链烷烃含量高，气油比高；②低分子量芳香烃和环烷烃的含量较低；③原油和衍生的凝析油之间有不同的轻烃面貌，但 C_{15+} 较重部分相似；④在垂向剖面上，较深处的油藏油密度较高。

热解成因的凝析油：①在轻烃部分，链烷烃含量增加，伴随着芳香度也升高；②在垂向剖面上，较深处的油藏成熟度高，油密度较低。

（2）应用甲苯 /nC_7 和 nC_7/$MCYC_6$ 两参数应注意的事项。

① 用 Thompson（1987）报道的图版（图 8–2）判识遭受“蒸发分馏”作用的残留油是有效的。

② Thompson（1987）报道图版中指示生物降解的向量（D）需修正，指示热成熟作用的向量（B）欠妥，不宜照搬。

③“蒸发分馏”效应之外的其他因素，诸如沉积环境、生物降解、TSR 和水洗，均可影响甲苯 /nC_7 和 nC_7/$MCYC_6$ 两参数比值，因此，应用 Thompson（1987）报道图版时必须谨慎从事。

第二节　生物降解对原油轻馏分烃的影响

一、生物降解程度的划分

生物降解对储层中原油的影响已有大量的文献报导（Connan，1984；Palmer，1993；Peters 和 Moldowan，1993；Fisher 等，1998），Peters 等所著《生物标志化合物指南》（第二版）（2007）第十六章“生物降解”综述了：烃类被喜氧菌降解的途径；烃类被厌氧菌降解的途径；甲烷的生物降解；喜氧、厌氧降解的速率；预测生物降解的发生和程度；地下原油被生物降解是喜氧还是厌氧？生物降解对石油组成的影响；生物降解的参数；煤和干酪根的生物降解：溢油的生物降解；原油物理性质的预测等。

由于对不同类型、不同分子量、不同结构的烃类化合物，生物降解时具有选择性，它们在原油中被微生物侵蚀掉是一个“准逐步”的过程，粗略地说其先后顺序是正构烷烃类＞烷基环已烷类＞烷基苯类＞链状异戊间二烯类＞烷基萘类＞二环烷类＞烷基菲类＞甾烷类＞藿烷类。

由于化合物对生物降解有不同的抗蚀性，比较各类化合物的相对数量可以用来划分石油生物降解程度的等级。分级的基本原理最初是由 Alexander 等（1983）提出（也可参见 Volkman 等，1983；1984），后来经 Moldowan 等（1992）修改。图 8–45 降解级别从 1 ~

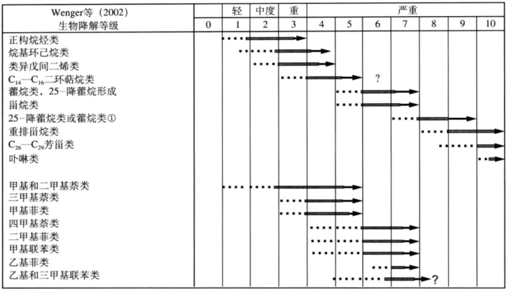


图 8-45　基于化合物类别不同的抗生物降解能力，
将成熟原油生物降解程度划分为 1 ～ 10 级的序列图

虚线表示该化合物类别被优先降解，实灰线大部分被损失，黑实线完全被损失；烷基多环芳香烃的降解序列是基于 Fisher 等（1996，1998）和 Trolio 等（1999）工作得出的。Wenger 等（2002）的生物降解等级反映了石油性质变化（轻—轻微生物降解，中度—中等生物降解；重—重度生物降解；严重—严重生物降解）；①藿烷降解没有 25- 降藿烷的形成

10，该生物降解序列研究的样品包括几组中等成熟度的单源油，主要是基于野外观察经验，部分是基于烃类化合物的大量物理和化学性质和基于降解代谢序列原理。

二、轻至中等程度生物降解对原油轻烃（C_5—C_9）化学组成的影响（George，2002）

1. *样品*

18 个原油样采自澳大利亚 Barrow Island 油田，一个未遭生物降解的原油采自同一盆地的 Saladin 油田作对比用，采样油田的地理位置和 Barrow Island 部分的地层剖面见图 8-46。油样采自不同的生产井和层位，详见表 8-7，它们是复杂的混源油，具不同程度的生物降解，但尚没有将全部低分子量烃类降解掉，因此，这些样品可用来详细研究轻至中等程度生物降解对 C_5 至 C_9 烃类的影响。为了便于对比将油样按其族组成地球化学特征的区别和相似性，以及烃类分布特征分成 A、B 和 C 三组。

为了获得可靠的轻烃化合物定性和定量数据，用 DB1 和 DB5MS 色谱柱做了条件试验，并检验了低分子量烃类比值的重复性，对每个油样分析十次，测得 2MP/3MP 等六个轻烃比值的标准偏差仅为 0.006 ～ 0.018。

2. *原油样 C_{10+} 馏分的地球化学特征概要*

被研究的 Barrow Island 原油富含不同比例的 C_7 至 C_{12} 的异构链烷烃、环烷烃和芳香烃，大多数原油已损失大于 95% 的正构烷烃，C 组原油的生物降解程度比 A、B 组原油高，在 C 组原油中，姥鲛烷和植烷已有部分损失，但在大多数油样中尚未遭破坏，所以，生物

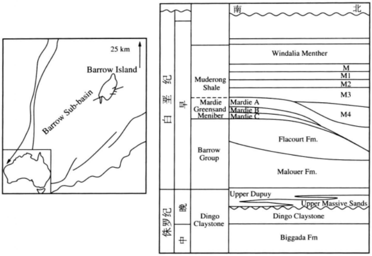


图 8-46　采样油田的地理位置和 Barrow Island 部分地层剖面图

表 8-7　样品的井位、可能的烃源岩层位和分组表

编号	井号	层位	分组	编号	井号	层位	分组
BI_1	L54M	M3	B	BI_11	F51M−MB	MarB	B
BI_2	L63M3	M3	B	BI_12	F53M	Mar（< W > BG）	B
BI_3	L64M	Mar（< W > BG）	B	BI_13	F62M	Mar（< W > BG）	B
BI_4	L64MA	M3+Mar	B	BI_14	F71M−MB	MarB	B
BI_5	L64MA−W	M3+Mar+W	A	BI_15	F71M−M3	M3	B
BI_6	L65M	M3	A	BI_16	F81−FU	Upper Falcourt	C
BI_7	L82M	Mar（< W > BG）	B	BI_17	F81−FL	Lower Falcourt	C
BI_8	L84M	Mar（< W > BG）	B	BI_18	F82M	Upper Falcourt	C
BI_9	F42M	Mar	B	Saladin−11	Saladin−11	Well head oil	
BI_10	F44M	Mar	B				

W=Windalia Sand Member；M3=Muderong Shale，M3 层；Mar=Mardie Greensand Member；

Mar（< W > BG）= 下 Windalia Sand Member 和上 Barrow 组，通常为 Mardie 生成；Falcourt= Barrow 组 Falcourt 层；分组是依据地球化学特征的区别和相似性，主要与烃源岩有机相和生物降解程度相关。

降解程度为中等的 3 级（Volkman 等，1984，Fisher 等，1998），没有达到 4 级。从表 8-8 可见，研究的全部原油都含 25- 降藿烷（C_{29} 25- 降藿烷 /$C_{29}\alpha\beta$ 藿烷为 0.36 ~ 0.71），同时具 C_5—C_9 的芳香烃和环烷烃，暗示原油的储层曾有多次的注入史，前期注入原油遭严重生物降解后，为后期注入原油所叠加，后期注入的原油也遭程度不同的生物降解，导致整个油田的原油发生重要的组成变化。

表 8-8　基于油样内中等至高分子量烃类的一些参数值

参　数	BI_1	BI_2	BI_3	BI_4	BI_5	BI_6	BI_7	BI_8	BI_9	BI_10	BI_11	BI_12	BI_13	BI_14	BI_15	BI_16	BI_17	BI_18	Saladin-11
Pr/Ph	3.2	3.0	2.9	2.7	3.2	3.4	2.6	2.2	2.6	3.1	3.0	3.0	2.7	3.0	2.8	2.5	0.6	2.1	2.7
Pr/nC_{17}	18.9	18.9	14.0	10.4	2.9	1.9	24.1	12.8	14.2	14.7	7.9	17.0	7.2	12.2	8.5	5.7	1.6	4.5	0.3
2-MN/1-MN	1.9	1.7	1.5	1.5	1.3	1.5	1.8	1.7	1.6	1.7	1.8	1.7	1.7	1.7	1.6	1.7	1.6	1.8	2.0
（26-+27）DMN/15DMN	6.2	6.7	6.2	6.6	3.4	3.6	6.1	6.5	6.5	4.9	5.8	5.3	6.3	6.5	5.9	5.7	4.5	5.9	6.2
236TMN/（146+135）TMN	0.85	0.86	0.85	0.87	0.70	0.75	0.84	0.85	0.86	0.79	0.84	0.83	0.85	0.84	0.86	0.83	0.75	0.83	0.86
137TMN/（137+125TMN）	0.71	0.72	0.70	0.71	0.69	0.68	0.71	0.71	0.70	0.73	0.71	0.70	0.71	0.69	0.70	0.67	0.63	0.67	0.59
1367TeMN/（1367+1256）TeMN	0.72	0.71	0.71	0.71	070	0.73	0.72	0.71	0.70	0.75	0.70	0.71	0.70	0.69	0.70	0.67	0.62	0.67	0.57
3MBp/2MBp	15.9	14.1	14.6	14.7	5.3	6.8	14.6	14.0	11.6	10.2	15.5	8.1	13.0	13.9	13.0	3.6	4.1	1.50	22.6
甲基菲指数（MPI-1）	0.66	064	0.68	0.67	0.46	0.40	0.66	0.67	0.66	0.51	0.64	0.63	0.67	0.66	0.65	0.65	0.58	0.65	0.52
二甲基菲比值（DPR）	0.21	0.24	0.26	0.25	0.06	0.01	0.23	0.24	0.25	0.14	0.22	0.20	0.26	0.24	0.25	0.25	0.22	0.25	0.16
菲 / 二苯并噻吩	15	15	18	18	14	17	18	19	16	19	14	14	17	16	16	17	18	20	11
Ts/Tm	2.9	2.8	2.9	2.9	1.9	1.8	2.8	2.8	2.4	2.7	2.6	3.0	2.6	2.7	2.4	1.9	1.8	2.0	1.8
C_{30}*/C_{29}Ts	0.50	0.44	0.47	0.43	0.41	0.38	0.45	0.43	0.37	0.43	0.36	0.37	0.41	0.40	0.42	0.47	0.43	0.43	0.43
C_{29}25- 降藿烷 /C_{29}αβ 藿烷	0.38	0.39	0.43	0.42	0.51	0.51	0.39	0.36	0.53	0.48	0.44	0.43	0.48	0.45	0.46	0.66	0.71	0.66	0.63
C_{30}αβ 藿烷 /（αβ+βα）藿烷	0.89	0.89	0.88	0.88	0.85	0.86	0.88	0.88	0.86	0.88	0.88	0.88	0.88	0.89	0.86	0.86	0.85	0.87	0.88
C_{29}/C_{27}ααα20R 甾烷	0.99	1.30	1.56	1.22	1.05	1.11	1.00	1.02	1.30	1.10	0.91	1.34	1.91	1.59	1.26	1.61	0.56	1.62	1.28
C_{27}βα 重排甾烷 /C_{29} 甾烷类	0.90	0.99	0.92	0.96	0.44	0.41	0.81	0.79	0.77	0.79	0.76	0.77	0.78	0.76	0.73	0.78	0.44	0.53	0.87
C_{29}ααα 甾烷 20S/20S+20R）	0.51	0.44	0.41	0.44	0.39	0.45	0.50	0.45	0.45	0.41	0.48	0.42	0.45	0.44	0.43	0.41	0.41	0.49	0.38
C_{29} 甾烷 αββ/（αββ+ααα）	0.58	0.64	0.64	0.64	0.58	0.55	0.61	0.63	0.62	0.64	0.62	0.65	0.64	0.66	0.62	0.63	0.65	0.60	0.74

DMN= 二甲基萘参数；TNR= 三甲基萘参数；TeMN= 四甲基萘参数；MPI-1=1.5（2MP+3MP）/（P+9MP+1MP）；DPR=（3，5-+2，6-+2，7-DMP）/（1，3-+3，9-+2，10-+3，10-DMP+1，6-+2，9-+2，5-DMP）；C^*_{30}=17α（H）- 重排藿烷。

前人与本次分析的地球化学数据（表 8–8）建议 Barrow Island 原油源自上侏罗统 Dingo 泥岩层，原油的 Pr/Ph 值很高（> 2.2，更强生物降解样品除外），通常 C_{29} 甾烷丰度大于 C_{27} 甾烷，富含重排甾烷，藿烷类（Ts、C_{29}Ts、C_{30}^{*}）则是与具大量陆源有机物质输入的海相烃源岩相符，Barrow Island 原油烃源岩有机相相似性的证据为①藿烷、甾烷和重排甾烷的分布；②两环倍半萜烷类的分布；③相似的 Pr/Ph 值（更强生物降解样品除外）；④芳香烃化合物的分布。

A 组原油（BI_5、BI_6）与本研究其他原油在组成上有些重要的区别，表现在 1，7–二甲基菲相对于其他二甲基菲较低，重排甾烷、重排藿烷（Ts、C_{29}Ts、C_{30}^{*}）贫乏，C_{28} 相对于 C_{27} 和 $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ 20R 甾烷有较大的比例，较低的成熟度和生物降解程度，这可能与它源自黏土含量较 B、C 组原油烃源岩较低的有机相有关。

本研究分析 Saladin–11 油样是为了提供一个 Barrow Sub–basin 典型的未遭生物降解原油的指纹，然而，某些与物源有关的参数指出这个油样可能不是一个 Barrow Island 原油直接的、非生物降解油的类比物，因为它与 Barrow Island 原油相比有不同的两环倍半萜烷、三甲基萘、四甲基萘类的分布，Saladin–11 油样中富含 1，2，5– 三甲基萘、1，2，5，6–四甲基萘可能是因 Barrow Sub–basin 上侏罗统烃源岩的特征有一轻微的地区性变动，随着输入烃源岩有机质的变异，导致 1，2，5– 三甲基萘和 1，2，5，6– 四甲基萘在 Saladin 地区有更大的贡献。Saladin–11 原油与 Barrow Island 油样相比有较高的含硫化合物含量（表 8–8），可能也反映烃源岩的有机相有轻微的变动。

基于与热成熟度有关的藿烷类、甾烷类、烷基萘类和烷基菲类的参数比值（表 8–8），Barrow Island 的 B 组、C 组原油和 Saladin–11 原油的成熟度约 R_o 为 0.8%，A 组原油成熟度低于其他 Barrow Island 的原油。

3. 生物降解对原油样中低分子量烃类组成的影响

在讨论生物降解对原油样中低分子量烃类组成的影响之前，评估被研究的样品在采样或采样之后是否遭受蒸发作用或水洗的影响是十分重要的，研究认为蒸发作用和水洗在本研究样品中不是影响低分子量烃类发生变化的重要原因，生物降解是主要的控制因素。基于 Barrow Island 原油的分析数据，可以区分线形的、支链的、环状的和芳香烃类低分子量烃类化合物抗生物降解的能力。有三个主控因子：即碳骨架、烷基化程度和烷基取代的位置。为了便于对比生物降解对不同低分子量烃类的影响，选轻微降解的 BI_14 和研究油样中生物降解最强的油样 BI_17，对色谱峰强度作规一化处理后作棒状图（图 8–47）。

图 8–47 中两油样丰度最高的低分子量烃类均为 1，反 –2– 二甲基环己烷，Saladin–11 和 A 组 BI_5、BI_6 油样的生物降解程度比 BI_14 低，此外，与其他 Barrow Island 原油相比尚有物源和成熟度的变化，低分子量烃类丰度最高的为甲基环己烷。

1）碳骨架

与原油样 C_{10+} 馏分的地球化学特征相似，低分子量的正构烷烃已被严重降解，这用两个比值异戊烷 / 正戊烷与 3– 甲基戊烷 / 正己烷的相关图（图 8–48a）很易检测生物降解。由图 8–48a 可见，Saladin–11 和 A 组原油是受生物降解程度最低的，C 组原油是受影响最严重的，B 组原油有一个较宽的范围，从 BI_14（含相当多的正构烷烃）至 BI_8（仅含痕量的正构烷烃），一个相似的油样分布展示在图 8–48b，全部 C 组原油和 B 组大多数油样（除 BI_12 和 BI_14 外）全都落入“生物降解”区域（Thompson，1983），显然生物降解对正、异庚烷值有较大的影响。

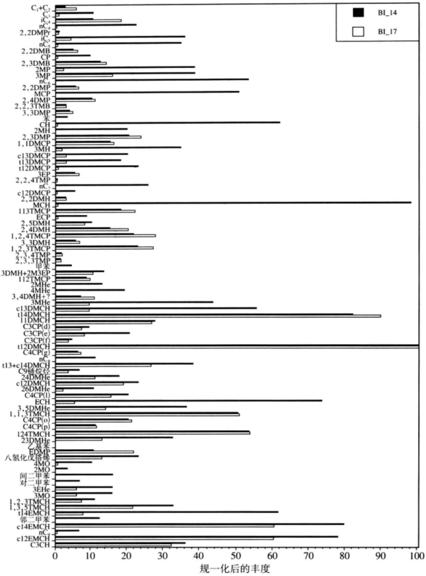


图 8-47 BI_14 和 BI_17 油样对色谱峰强度作规一化处理后的棒状对比图

MPr—甲基丙烷；MB—甲基丁烷；MP—甲基戊烷；DMP—二甲基戊烷；TMP—三甲基戊烷；EP—乙基戊烷；EDMP—乙基二甲基戊烷；MH—甲基己烷；DMH—二甲基己烷；MHe—甲基庚烷；DMHe—二甲基庚烷；EHe—乙基庚烷；MO—甲基辛烷；CP—环戊烷；MCP—甲基环戊烷；DMCP—二甲基环戊烷；TMCP—三甲基环戊烷；ECP—乙基环戊烷；CH—环己烷；MCH—甲基环己烷；DMCH—二甲基环己烷；TMCH—三甲基环己烷；ECH—乙基环己烷；(d)、(e)、(f)、(g)、(l)、(o)、(p) —峰的编号

异庚烷值为甲基己烷类 /（1，顺 -3- 二甲基环戊烷、1，反 -3- 二甲基环戊烷和 1，反，2- 二甲基环戊烷），由图 8-48b 生物降解程度趋势表明这些二甲基环戊烷的抗生物降解能力大于甲基己烷类。检测 C_7 碳骨架不同的抗生物降解能力可用 Halpen（1995）报导的 C_7OTSD（图 8-49a），Halpen 认为在 C_7 烃类中，1，1- 二甲基环戊烷抗生物降解能力是

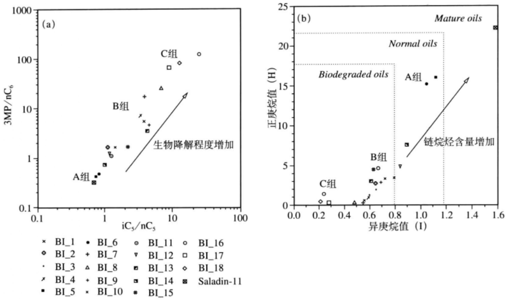


图 8–48　异戊烷 / 正戊烷与 3– 甲基戊烷 / 正己烷比值和正、异庚烷值的相关图（图版引自 Thompson，1983）

A 组：BI–5、BI–6；B 组：BI–1—BI–4；BI–7—BI–15；C 组：BI–16—BI–18

最强的，在图 8–49a 中除 A 组和 Saladin–11 油样外其他油样的 nC_7 和甲苯损耗很大（Tr1、Tr2）。此外，基于 B 组油的 Tr3、Tr4 和 Tr5 比值与 Tr6 和 Tr7 比值相比较紧密地分布，反映甲基己烷类的抗生物降解能力低于 1，顺 –2– 二甲基环戊烷和 1，反 –3– 二甲基环戊烷，这 Tr7 比值展布较分散与本研究样品不同的生物降解程度是一致的。类似的讯息也可从图 8–49b 得到，它是 C_7 油—油对比 3RP（异构烷烃类）、5RP（环戊烷类）和 6RP（甲基环己烷和甲苯）的三角图（Ten Haven，1996 修改自 Mango，1994）（参见图 9–3），由图可见在 Barrow Island 油样中因为生物降解程度增加，甲苯（水洗作用？）和甲基环己烷（6RP）逐步被损耗，前已述及与 Saladin–11 油样之间存在烃源岩相的区别，A 组原油与本研究其他的油样同样在图上有不同的分布。许多未遭降解的原油包括 Saladin–11 和两个 A 组油样中甲基环己烷是丰度最高的烃类化合物，但在三个 C 组油样（包括 BI–17）中则几乎检测不到它（图 8–47）。在 B 组原油中有一趋向，那些靠近 A 组的油样降解程度较低，降解程度增加的油样（BI–7、BI–8 和 BI–9）向 C 组油样靠近，C 组原油特别是本研究油样中降解程度最高的 BI–17 中所含异构链烷烃类（3RP）高于烷基环戊烷类（5RP）（图 8–49b），显然这与图 8–48b 从异庚烷值得到的讯息（二甲基环戊烷抗生物降解能力强于甲基己烷）似乎是有矛盾的。这是因为 3RP 代表化合物通过形成三元环中间体后形成的异构支链烷烃（Mango，1994），它包括甲基己烷类和二甲基戊烷类，由于二甲基戊烷类的抗生物降解能力相当大地高于甲基己烷类和二甲基环戊烷类（1，1– 二甲基环戊烷除外）。由图 8–47 可见残留在 BI–17 油样的 C_7 烃类中最丰富的是 2，3– 二甲基戊烷、1，1– 二甲基环戊烷和一定量的 2，4– 二甲基戊烷，这被建议是 C_7 烃类中抗生物降解能力最强的 3 个烃类化合物。二甲基环戊烷类的热稳定性低于异构链烷烃类（Thompson，1983 等），但原油热成熟度在 B 组和 C 组间的变化不大，在本实例中不像是一个重要的控制因素。

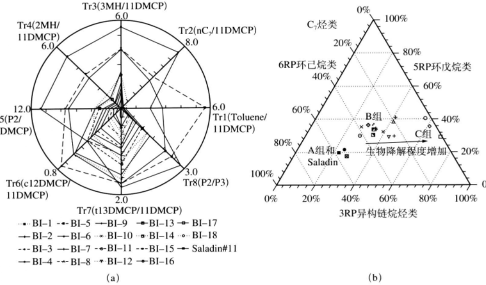


图 8–49　本研究油样的 C_7 星状图（a）（引自 Halpen，1995）和油样的 3RP、5RP 和 6RP 三角图（b）
3RP 包括 2MH+3MH+24DMP+23DMP+33DMP+22DMP+223TMB+3EP；
5RP 包括 11DMCP+c13DMCP+t13DMCP+c12DMCP+t12DMCP+ECP；6RP 包括甲苯 +MCH

在本研究这些中等程度生物降解油样中，且假设烃源岩有机相和成熟度的差别仅影响三个样品，不同碳骨架的相对抗生物降解能力是与分子量相关的，正构烷烃始终被优先降解，对 C_6、C_7 烃类而言，甲基己烷类降解快于甲基戊烷类和二甲基环戊烷类，环己烷、甲基环戊烷和甲基环己烷在甲基己烷类间有中等程度抗降解能力，且降解快于二甲基戊烷类和二甲基环戊烷类。对 C_8 和 C_9 烃类，烷基环己烷类比链状烷烃类抗生物降解能力要强得多。

2）烷基化程度

在 Barrow Island 原油中，对 C_5—C_9 异构链烷烃类、烷基环己烷类、烷基环戊烷类和烷基苯类而言，较大的烷基取代有较强抗生物降解能力的趋向。图 8–50 是 C_5—C_9 范围的正构烷烃类、单甲基链烷烃类和 C_{2+} 烷基链烷烃类的三角图，由图 8–50 可见，在 A 组和 Saladin–11 至 B 组原油中大部分正构烷烃类被生物降解后，有一趋势，即在被生物降解更严重的样品中（包括 C 组原油）二甲基链烷烃类相对于单甲基链烷烃类的比例逐渐增加。在图 8–47 BI–14 和 BI–17 两个油样色谱峰强度归一化后的对比中，这个趋势在 C_6、C_7、C_8 和 C_9 也能见到，这样二甲基丁烷类抗生物降解能力相对大于甲基戊烷类，二甲基戊烷类抗生物降解能力相对大于甲基己烷类，二甲基己烷类抗生物降解能力相对大于甲基庚烷类，二甲基庚烷类抗生物降解能力相对大于甲基辛烷类。就如在图 8–47 中所见，没有证据说明低分子量烃类（即 C_5）比较高分子量烃类（即 C_9）更快地被降解掉，因此，烷基化程度对 C_5—C_9 的甲基链烷烃类已经被大部分降解掉的同系物而言是生物降解的主控因素，仅在此后，二甲基烷烃类才可能被代谢掉。

图 8–51 是油样中烷基环戊烷类和烷基环己烷类分布的棒状图，那些被解释生物降解程度更高的油样显示优先保留更高烷基化的同系物。除甲基环己烷和甲基环戊烷在 A 组油样中被轻微降解外，A 组油有与 Saladin–11 相似的分布。B 组原油中生物降解程度最高的油样富含有三个碳取代的烷基环己烷和烷基环戊烷，二个碳取代的烷基环己烷和烷基环戊

烷有轻微的损失，而甲基环己烷、甲基环戊烷、环己烷和环戊烷则几乎完全被降解了。B组原油由不同的烷基环己烷和烷基环戊烷组成，某些样品被降解较强烈，如BI-7、BI-8、BI-9、BI-12和BI-15，其他油样仅遭较轻微的降解，如BI-1、BI-2、BI-11和BI-14。

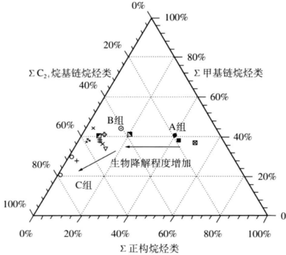


图 8-50　C_5—C_9 范围的正构烷烃类、单甲基链烷烃类和 C_{2+} 烷基链烷烃类的三角图

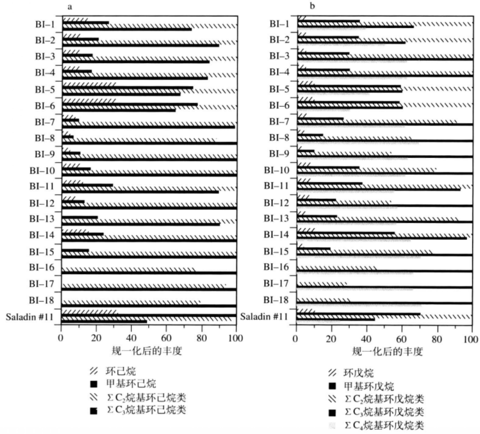


图 8-51　油样中烷基环戊烷类和烷基环己烷类分布的棒状图

图 8–52 是 C_2/（C_2+C_3）烷基苯类与 1，2，3– 三甲基苯 / ∑三甲基苯类的相关图，由图可见，烷基苯类具与上述相同的规律性，即烷基化程度愈高的化合物抗生物降解能力愈强。

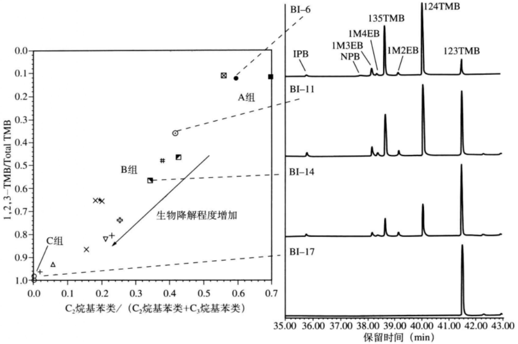


图 8–52 [C_2/（C_2+C_3）] 烷基苯类与 1，2，3– 三甲基苯 / ∑三甲基苯类的相关图

右侧为四个油样的 m/z120 质量色谱图，图例与图 8–48 相同；IPB—异丙烷苯；NPB—正丙烷苯；1M3EB—1– 甲基 –3– 乙基苯；1M4EB—1– 甲基 –4– 乙基苯；135TMB—1,3,5– 三甲基苯；1M2EB—1– 甲基 –2– 乙基苯；124TMB—1,2,4– 三甲基苯；123TMB—1,2,3– 三甲基苯

3）烷基取代的位置

在本研究油样中，C_5—C_9 的异构链烷烃类、烷基环己烷类、烷基环戊烷类和烷基苯类化合物，烷基取代的位置对其抗生物降解的能力有很强的控制作用，一个异构体具邻近的甲基基团则可增强它抗生物降解的能力。图 8–52 表明在研究的样品中八个 C_3 烷基苯异构体值得考虑的变化，未遭降解的 Saladin–11 和轻微降解的 A 组油样（如 BI–6），八个 C_3 烷基苯异构体中最强峰为 1，2，4– 三甲基苯，而其他油样（除 BI–11 油样）外均有 1，2，3– 三甲基苯＞ 1，2，4– 三甲基苯，在 C 组油样中（如 BI–17）1，2，3– 三甲基苯强度远超过其他的异构体而独树一帜，建议这个异构体相对抗生物降解能力较强，1，2，3– 三甲基苯 / ∑三甲基苯比值与 [C_2/（C_2+C_3）] 烷基苯类有很强的可比性，在 B 组原油可见一个值得注意的 1，2，3– 三甲基苯相对丰度变化的趋向（图 8–52）。在中等生物降解程度期间 1，2，3– 三甲基苯是 C_3 烷基苯异构体化合物中抗生物降解能力最强的，至于 1，2，3，4– 四甲基苯没有成为 C_4 烷基苯异构体中最强峰，可能是因为 Barrow Island 原油样的生物降解程度尚不够高所致。

在 Barrow Island 原油中，单甲基取代链烷烃类清楚地显示抗生物降解能力的变化，在 2– 甲基戊烷 /3– 甲基戊烷与 2– 甲基己烷 /3– 甲基己烷之间有很好的线性相关（r^2=0.95），

图 8–53 是 2– 甲基戊烷 /3– 甲基戊烷与 2– 甲基己烷 /3– 甲基己烷的相关图，Mango (2000) 提出此图用的比值是无变化的，因此有很高的相关性。本研究油样中降解最重的 C 组原油比值很低，生物降解程度是主控因素，显示 2– 甲基戊烷和 2– 甲基己烷比 3– 甲基戊烷和 3– 甲基己烷更易被降解。相同的结果来自甲基庚烷类和甲基辛烷类，它们可能分别有三个异构体（2–、3– 和 4–），在未遭降解的 Saladin–11 油样和降解程度最轻的 A 组油样中富含 2– 甲基异构体类，B 组原油中富含 3– 甲基异构体类，而 4– 甲基异构体类明显减少，显然 4– 甲基异构体类比 3– 甲基异构体类更易降解。随着 B、C 组原油生物降解程度的增加，油样中 3– 甲基辛烷类逐步增加，基于这些数据可以做出结论，即化合物碳链端点的甲基基团比在碳链中部的甲基基团更易遭细菌的攻击。此外，3 位取代的甲基链烷烃类相对于 4 位取代的甲基链烷烃类抗降解能力强，可能由于三个碳的碳链比二个碳的碳链易于被微生物利用，这一点可由 3– 甲基戊烷和 3– 甲基己烷相对抗降解能力得到支持，在未遭降解的 Saladin–11 油样和轻微降解的 A 组油样中 3– 甲基己烷 /3– 甲基戊烷约为 1.5，很稳定地下降至中等降解程度 B 组油样为 1.4 至 0.5，在本研究油样中降解程度最高的 C 组油样中约为 0.1，这从 BI–14 和 BI–17 油样中这些异构体的相对丰度也可证实这一点（图 8–47）。这样，碳链两端有一个三个碳碳链的 3– 甲基己烷比碳链两端均是二个碳碳链的 3– 甲基戊烷更易被降解，这可与天然气作一比较，湿气中丙烷比乙烷更易被生物降解（Boreham 等，2001）。

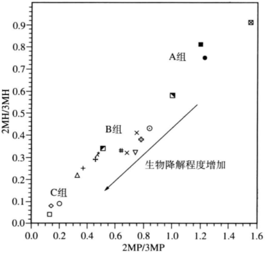


图 8–53　2– 甲基戊烷 /3– 甲基戊烷与 2– 甲基己烷 /3– 甲基己烷的相关图

由图 8–47 在二甲基萘类中没有发现抗降解能力方面有重要的区别。3,3– 二甲基己烷和 3,4– 二甲基己烷的数量，随着生物降解程度的增加相对于其他有 2 位取代的二甲基己烷类有轻微增加的趋向，但是由于有共逸出物存在，这些数据中有部分含糊之处。

烷基环己烷类和烷基环戊烷类的分布也受烷基取代位置的控制（图 8–54）。如 Halpern (1995) 报导，1,1– 二甲基环戊烷是二甲基环戊烷类中抗生物降解能力最强的，在图 8–54a 生物降解最强的 C 组原油中 1,1– 二甲基环戊烷是丰度最高的异构体，与之相似的，1,1– 二甲环己烷比其他的二甲基环己烷类抗降解能力更强（图 8–54b）。在本研究样品中即使是降解程度更高的原油，1,1– 二甲基环己烷始终也没有成为丰度最高的异构体，反映

这组化合物尚未被细菌充分地利用，如此，具取代在同一碳上的双甲基取代的环烷烃类抑制了细菌的攻击，这可能是由于位阻的原因。在生物降解期间，乙基环己烷和乙基环戊烷比二甲基环己烷和二甲基环戊烷降解快得多，然而三甲基环己烷类和三甲基环戊烷类随着烷基取代的位置不同有一点变动，三甲基取代的环烷烃类比其他的 C_3 环烷烃类的抗降解能力更强，在 Barrow Island 原油中，生物降解可能尚未充分至使烷基取代位置出现明显的趋势。

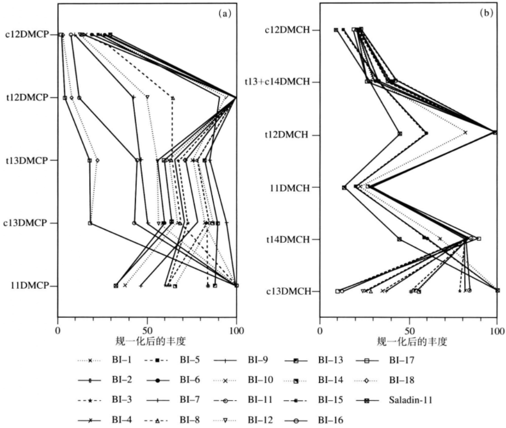


图 8-54　本研究油样二甲基环戊烷类（a）二甲基环己烷类的相对丰度（b）

其他烷基环己烷类和烷基环戊烷类抗生物降解能力的不同很难作出解释，1，顺，3-二甲基环戊烷和 1，反，3- 二甲基环戊烷有中等的抗生物降解能力，而 1，顺，2- 二甲基环戊烷和 1，反，2- 二甲基环戊烷是二甲基环戊烷类中最快被降解的（图 8-54a）。反之，对于二甲基环己烷类，1，顺，3- 二甲基环己烷类在降解程度高的原油中是降解最快的，而 1，反，4- 二甲基环己烷和 1，反，2- 二甲基环己烷是相对较能抗降解的（图 8-54b）。对于乙基甲基环己烷类，主要在 1，顺，4- 乙基甲基环己烷和 1，顺，2- 乙基甲基环己烷之间有一比较，当它们在中等生物降解时抗降解能力相对较强，而 1，反，4- 乙基甲基环己烷则在本研究大多数 B 组油样和 C 组油样中降解严重。对 1，顺，2- 二甲基环戊烷、1，反，2- 二甲基环戊烷、1，顺，3- 二甲基环己烷和 1，反，4- 乙基甲基环己烷而言，因为这些异构体在烷基取代位置和立体几何上的区别而易于在中等水平的细菌攻击中降解，尚

没有一致的解释。

4. 生物降解对原油样中低分子量烃类稳定碳同位素值的影响

测定原油样中 C_5—C_9 低分子量烃类的稳定碳同位素值，以研究生物降解对它们的影响。在图 8–55 中有六个油样，它们代表一个降解系列，从未遭生物降解的 Saladin–11 原油至中等生物降解程度的 BI–17 油样。对于 Saladin–11 油样，1，1，3– 三甲基环己烷（–30.4‰）同位素最轻（^{13}C 亏损），1，反，3– 二甲基环戊烷和甲苯（–25.7‰）最富集 ^{13}C，同位素值差异超过 4‰范围，建议它们有不同的先质。线形和支链的轻烃类化合物的同位素值平均比五元环和六元环烃类要轻（图 8–55），前人报道一般倾向于认为它们有不同的生源或形成机制（Whiticar 和 Snowdon，1999；Masterson 等，2001）。

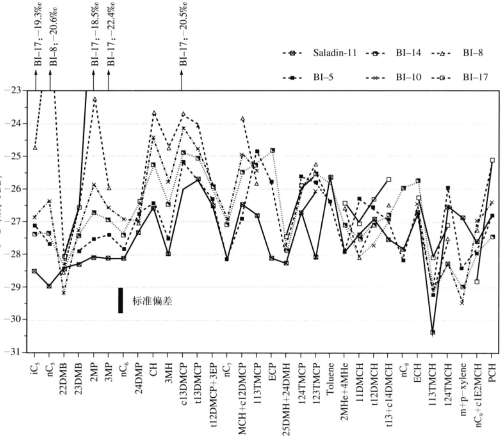


图 8–55　六个油样中 C_5—C_9 低分子量烃类的稳定碳同位素值分布图

在同位素值测定时有七个色谱峰是共逸出峰

由于生物降解作用优先除去 ^{12}C，导至每一个残余的烃类化合物不断地富集 ^{13}C，然而富集的数量由单个轻烃的生物降解程度和它们的碳数来决定（Boreham 等，1995），低分子量 C_5 和 C_6 的化合物显示最大的富集，iC_5 和 nC_5 的 ^{13}C 增加超过 9‰（生物降解程度最高的 BI–17 油样，nC_5 低于检测限）。如上分子组成分析所示，生物降解对具体的异构体有选择性，同样地具显著的同位素信号，因而，支链异构体 iC_5 的 ^{13}C 富集速率低于线性的 nC_5（图 8–55），因为微生物更充分地利用后者异构体的结果（图 8–48a），在天然气生物降解

中也见到相同的特性（Boreham 等，2001）。同样的，与 2- 甲基戊烷优先被利用一致（图 8-53），^{13}C 显示较快的增长（BI-17 油样与 Saladin-11 原油相比增加 9.5‰），与 3- 甲基戊烷相比增加 5.7‰。3- 甲基己烷比 3- 甲基戊烷更易遭生物降解，在 Saladin-11 原油和 BI-8 之间，3- 甲基己烷比 3- 甲基戊烷显示较大的同位素值差异（图 8-55），然而在 BI-17 油样中 3- 甲基己烷丰度太低已无法得到可靠的同位素数据。

与 nC_6 和 nC_7 相比（由 Saladin-11 油样至 BI-10 油样约差 1‰），环己烷、甲基环己烷（与 1，顺，2- 二甲基环戊烷共逸出）和异构链烷烃类显示有较大的同位素偏移，原因之一可能是正构烷烃比异构的、环状的烷烃类更易被生物降解。在 BI-8 和 BI-17 油样中，nC_6 和 nC_7 的丰度已变得如此地低，这样它们的同位素组成无法被测定，如此，分馏的真实尺度可能被模糊了。另一可能性是正构烷烃与支链和环状的烷烃类相比有较小动力学的同位素分馏，但这不被阿拉斯加北斜坡 West Sak 生物降解原油的同位素数据所支持。nC_6 和 nC_7 同位素分馏相对较小的另一可能解释是，已知在 Barrow Island 有许多原油有复杂的注入史，BI-10 和 BI-14 原油可能有未遭生物降解原油的混入。

1，反，3- 二甲基环戊烷和 1，顺，3- 二甲基环戊烷随着生物降解程度增加而富集 ^{13}C 是相似的（由 Saladin-11 至 BI-8 油样约 2‰），但是 1，反，2- 二甲基环戊烷则较小（0.6‰）（图 8-55），而组成分析数据 1，反，2- 二甲基环戊烷的降解是较强的（图 8-54），出现这个明显矛盾的解释是，在用 DB-1 色谱柱时 3- 乙基戊烷与 1，反，2- 二甲基环戊烷共逸出，在降解程度较高的油样中 3- 乙基戊烷可能已变为占优势的组成（图 8-47），此例说明用作测定同位素数据的每一个色谱峰准确定性的重要性。乙基环戊烷有一个较大的同位素分布范围（图 8-55），这与它比二甲基环戊烷类有较高的被降解速率是一致的，三甲基环戊烷与 C_1 和 C_2 烷基环戊烷类相比，都显示一个很小的同位素分布范围（与实验误差相似）。

除 A 组原油（BI-5 和 BI-6）和 Saladin-11 油样，全部油样中甲苯的浓度不高，仅能在降解程度相对低的油样中测定其同位素值，因而，很小的同位素差别在实验误差之中。

5. 结论

（1）采自不同生产井、储层和层位的 Barrow Island 油样都源自上侏罗统 Dingo 泥岩层，具某些有机相的区别。

（2）据藿烷类、甾烷类、烷基萘类和烷基菲类的成熟度参数比值，大多数油样成熟度约为（R_c）0.8%

（3）在全部油样中有相对丰富的 25- 降藿烷与 C_5 至 C_9 的链烷烃类、芳香烃类和环烷烃类共存，意味着这些油样是具多次注入史的混源油。

（4）生物降解油被不同生物降解程度的原油混入，导至横越油田原油发生重大的组成变化。

（5）苯和甲苯被水洗作用部分地或全部地从 Barrow Island 原油中消除，要不然水洗作用仅有较小的作用。

（6）生物降解作用导至大多数油样中损耗 95% 以上的正构烷烃。

（7）环状的、具支链的和芳构的低分子量烃类的抗降解能力受三个因素的控制，即碳骨架、烷基化程度和烷基的取代位置。

（8）对于 C_6 和 C_7 的烃类化合物，异构烷烃类相对于烷基环己烷类和某个范围的烷基环戊烷类优先被保留，二甲基戊烷类比大多数二甲基环戊烷类有更强的抗生物降解能力，

但是二甲基己烷类比甲基戊烷类和二甲基环戊烷类降解更快。

(9) 对于 C_8 和 C_9 的烃类化合物，烷基环己烷类抗生物降解能力远强于线性的烷烃类。

(10) 对于异构链烷烃类、烷基环己烷类、烷基环戊烷类和烷基苯类，烷基取代较多的有更强的抗生物降解能力的趋向。

(11) 有邻近甲基基团取代的异构体抗生物降解能力较强，在中等生物降解程度时，1，2，3－三甲基苯是 C_3 烷基苯异构体中抗生物降解能力最强的。

(12) 2－甲基烷烃类是具支链烷烃中最易降解的，3－甲基烷烃类抗生物降解能力最强，4－甲基烷烃类具中等程度的抗降解能力，所以，端部的甲基基团比取代基位于中部的异构体更易遭细菌的攻击，C_3 的碳链比 C_2 的碳链更易被降解。

(13) 1，1－二甲基环戊烷和 1，1－二甲基环己烷是烷基环戊烷类和烷基环己烷类中抗生物降解能力最强的，然而，甲基环己烷、甲基环戊烷、乙基环己烷和乙基环戊烷在生物降解期间被快速地消耗掉。

(14) 其他的 C_2 烷基环己烷类和烷基环戊烷类，相对抗生物降解的能力有很大的区别且未能被解释。

(15) C_5—C_9 的直链和支链的烷烃类相对于环烷烃类和芳香烃类的碳同位素较轻（^{13}C 被消耗）。

(16) 对每一个残存的烃，生物降解作用持续不断地导至 ^{13}C 的富集（分馏 1.0‰～9.5‰），低分子量烃类降解程度的区别，易于被反映在富集 ^{13}C 程度的组成数据。

(17) 生物降解对碳同位素的影响，显示随着分子量增加富集 ^{13}C 同位素的程度下降，这被建议与生物降解有关的同位素动力学是与位置有关的，且常与端点的碳有关，这意味着随着碳数的增加，同位素组成逐渐地变得被淡化了。

第三节　TSR 对原油轻馏分烃的影响

原油轻馏分烃的影响见第六章第一节，TSR 影响甲苯 /nC_7 与 $nC_7/MCYC_6$ 见图 8−43，TSR 对 Mango 参数 K_1 值影响见第九章第一节，TSR 对原油轻馏分烃稳定碳同位素值的影响见第五章第二节。

第九章　轻馏分烃用于油—油和油—岩对比的探索

第一节　Mango 轻烃参数在油—油和油—源对比中的应用

一、Mango 的轻烃成因理论假说及 Mango 参数的由来

Mango, F.D. 博士长期从事天然气、轻烃成因的理论研究，为天然气催化成因理论创始人。在 1987 年的 Science 上发表“An invariance in the isoheptanes of petroleum”，于 1990 年发表了“稳态催化反应”的轻烃成因假说“The origin of light hydrocarbons in petroleum: A kinetic test of the steady−state catalytic hypothesis”和 K_1、K_2 等一系列参数，获美国地球化学协会颁发的有机地球化学最佳论文奖，在 1997 年发表“石油中的轻烃：一个重要的评述”（The light hydrocarbons in petroleum: a critical review）一文，对原油中轻烃、天然气的成因以及轻烃的组成、分布和应用作了全面的评述，2000 年报道“轻烃的起源”（The origin of light hydrocarbons），近期的研究成果“三角州盆地催化裂解气”获 2007 年 AAPG 大会报告十佳论文奖，他提出的 K_1 等参数被国内外广泛引用，被称之为 Mango 参数。

二、两种轻烃的成因理论假说

除了微量的微生物成因或运移而来的轻烃之外，现代海相沉积物中普遍不含轻烃（Hunt 等，1980a）。

目前有关轻烃的成因主要有两种理论假说：

（1）普遍认为轻烃是高碳数烃在成岩过程中热裂解的产物，Tissot 和 Welte1984 出版的“石油形成和分布”（第二版）认为干酪根经过深成热解作用热降解生成石油，进一步被裂解生成甲烷加轻质烃。Hunt（1984）对各类生油盆地的研究发现，生物降解和低温化学降解只产生 ppb 级含量的轻烃，而高温热裂解则是轻烃大量生成的主要过程，可达到 ppm 级，提出轻烃主要由长链碳氢化合物在 150℃以上的高温下，通过自由基过程不断裂解产生。Thompson（1979）认为在烷基异构体之间优先发生自由基反应而不是正碳离子反应，在生物体中多环的环烷烃类（甾、萜类）富含的叔碳—氢键相对易于发生开环反应，这可能是在早期成岩作用阶段原油富含环烷类轻烃的原因。许多实验室的热模拟实验，如加水热裂解实验，能够从烃源岩中得出与天然石油物理、化学性质相似的产物。

（2）Mango（1987）提出过渡金属稳态催化反应是轻烃成因的假说，根据这一假说，干酪根（K）分解产生烯烃（nC=）和氢，历经金属催化作用（[M⁺]），碳碳键断裂后重排生成轻烃（LHs）。

即
$$K \rightarrow [nC= + H_2]\ [M^+]/LHs$$

过渡金属（Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co 和 Ni）在有机沉积物中普遍存在（Yen，1975），在理论上，它们能够在成岩作用的还原条件下具有催化活性（Mango，1992）。

Mango 发现在 Shell 数据库中 2000 个油样，当异庚烷的浓度呈 5 个数量级变化时，某

些化合物的比值，特别是 K_1（2– 甲基己烷 +2,3– 二甲基戊烷）/（3– 甲基己烷 +2,4– 二甲基戊烷）保持不变为 1.06，标准偏差 =0.336（图 9–1）。

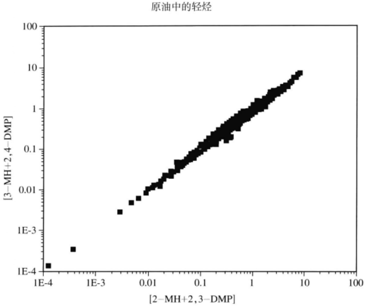


图 9–1　Shell 数据库中 2000 个油样的（2– 甲基己烷 +2,3– 二甲基戊烷）与（3– 甲基己烷 +2,4– 二甲基戊烷）占总油重百分含量的关系图

Mango 指出是稳态动力学的流程导致了异庚烷比值的恒定性，其中甲基己烷源自一个键合在干酪根上的正庚烷基，它借助过渡金属催化剂发生反应，形成一个三元环（环丙基）的中间体，“a”键的断裂生成 2– 甲基己烷；而“b”键的断裂则生成 3– 甲基己烷（图 9–2）。根据这个流程，假如 $K_1=K_2$，那么 2– 甲基己烷 /3– 甲基己烷比值保持不变并不受温度和压力变化的影响；假如 $K_1 \neq K_2$，该比值则随温度和压力的变化而发生变化。在温度和压力不变的条件下，2– 甲基己烷 /3– 甲基己烷和 2,3– 二甲基戊烷 /2,4– 二甲基戊烷的比值将保持不变；而在温度和压力变化的条件下，这些比值也发生相应的变化，但反应方向相反。因此，同系物油组间异庚烷比值的恒定性起因于补偿性的变化。Mango（1987，1990）提出油组间 K_1 比值的变化是不同干酪根组成对抗衡动力学途径施加影响的结果。

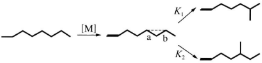


图 9–2　Mango 过渡金属稳态催化反应假说的动力学流程示意图（引自 Mango，1990）

Mango（1994）将五元和六元闭环包括在内进一步地发展了他的这个反应流程（图 9–3）。

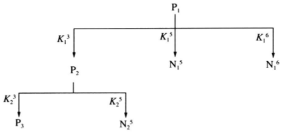


图 9–3 Mango 生成 C_7 烃类的金属催化稳态动力学反应示意图（引自 Mango，1994）

P_1= 正构庚烷（nC_7）；P_2 = 2– 甲基己烷（2–MH）+ 3– 甲基己烷（3–MH）；

P_3 = 3– 乙基戊烷（3–EP）+ 3,3– 二甲基戊烷（3,3–DMP）+ 2,2– 二甲基戊烷（2,2–DMP）+ 2,3– 二甲基戊烷（2,3–DMP）+ 2,4– 二甲基戊烷（2,4–DMP）+ 2,2,3– 三甲基丁烷（2,2,3–TMB）；

N_1^5 = 乙基环戊烷（ECP）+ 1,2–（顺 + 反）– 二甲基环戊烷（1,2–DMCP）；

N_1^6 = 甲苯 + 甲基环己烷（MCH）；

N_2^5 = 1,1– 二 甲 基 环 戊 烷（1,1–DMCP）+ 1,3–（ 顺 + 反 ）– 二 甲 基 环 戊 烷（1,3–DMCP)。1,2–（顺 + 反）– 二甲基环戊烷（1,2–DMCP）也可由 3– 甲基己烷的五元闭环反应生成，故亦可包含在 N_2^5 之内。

六碳环状化合物：甲基环己烷和甲苯可由正庚基前身物的环化作用而生成，正庚基前身物经由五元环的闭合还可生成乙基环戊烷和 1,2–（顺 + 反）– 二甲基环戊烷。然而，1,1– 二甲基环戊烷和 1,3–（顺 + 反）– 二甲基环戊烷却只能经由甲基己烷的闭环作用来生成，因而它们也可以是二甲基戊烷以完全相同的方式生成的子体产物

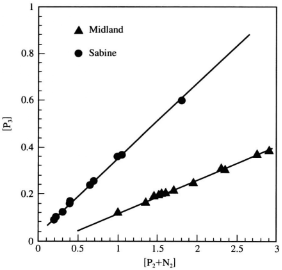


图 9–4 两套油组中 P_3 与（P_2+N_2）组分在全油中的重量分数关系图（引自 Mango，1990）

$K_2 = P_3/(P_2+N_2)$

Mango 的反应流程预示了 C_7 烃类间的几个恒定的比值（图 9–4）。K_2 为三元环闭合产物（P_3）与甲基己烷的母体（P_2）以及五元环闭合产物（N_2）的总和之间的比值，同系物油组中 K_2 比值的恒定以与动力学稳态模型相一致的方式将 C_7 异构烷烃和二甲基环戊烷两者结合在了一起。Mango 的反应流程还预示了其他的几个恒定比值，3,3– 二甲基戊烷和 3– 乙基戊烷只能由 3– 甲基己烷生成；而 2,4– 二甲基戊烷则只能由 2– 甲基己烷生成，每个反应都是通过三元环中间体来实现的。K_3 比值被定义为（2– 甲基己烷 +3,3– 二甲基戊烷 +3– 乙基戊烷）与（3– 甲基己烷 +2,4– 二甲基戊烷）之比，该值应和 K_2 比值一样是恒定的。同理，顺 – 和反 –1,3– 二甲基戊烷的异构体只能由 3– 甲基己烷的五元环闭合作用来生成，而 1,1– 二甲基戊烷则只能是 2– 甲基己烷的五元环闭合作用的产物。被定义为（2– 甲基己烷 +1,3（顺 + 反）– 二甲基环戊烷）与（3– 甲基己烷 +1,1– 二甲基环戊烷）之比的 K_4 比值也应是恒定的。

分子模型的研究支持Mango的闭环反应（van Duin 和 Larter, 1997; Xiao 和 James, 1997）。

三、两种理论假说之间存在的质疑

1. 对轻烃热裂解成因的质疑

虽然目前普遍认为轻烃是高碳数烃在成岩过程中热裂解的产物，但存在不少疑点，现引用 Mango（1997）提出的质疑论据做一介绍。

（1）从轻烃化合物结构和数量上提出质疑。

通常热裂解反应的产物在结构上保留其原始母质的结构特征，如正构烷烃热裂解后生成分子量较小的正构烷烃，异戊间二烯烷烃则生成分子量较低的异戊间二烯烷烃，以此类推。尽管原油中有一些轻烃化合物的结构象其先质，如正构烷烃的生物先质在有机沉积物中很丰富，2- 和 3- 甲基烷烃可能来自所谓的异构和反异构烷烃类（Tissot 和 Welte，1984），2- 甲基戊烷和 2- 甲基庚烷可能为姥鲛烷和植烷初次热裂解产物（Kissin,1993），甲基环己烷和甲苯可能来自天然的正烷基环己烷和正烷基苯（Hoeven 等，1996；Dong 等，1993）和 ω－环己基链烷酸（DeRosa 等，1971；Deinhard 等，1987），但这些先质在沉积物中的数量能否解释原油轻烃中环烷烃和异构烷烃的数量是存在疑问的。

Mango 作模拟实验，将天然先质正十五烷（3g）、姥鲛烷（2g）和胆甾烷（1g）的混合物密封在石英玻璃管中，加热至 390℃，约 3h，然后加氢除去烯烃，其初次热裂解产物与一典型原油轻烃的对比示于图 9-5，由图 9-5（上）可见初次热裂解产物中富含的正庚烷、正辛烷来自正十五烷，2- 甲基庚烷来自姥鲛烷和胆甾烷，它们都保持其先质的化学结构特征，原油轻烃（下）中非初次热裂解产物 3- 甲基庚烷和其他异构烷烃及环烷烃都没有在热裂解的模拟实验产物中出现。如果生物先质热裂解是原油中轻烃的来源，我们应期望看到先质的原始结构主宰着轻烃中非初次热裂解的异构件，但是没有证据能证明这一点。

（2）热裂解假说无法解释某些轻烃化合物的比值在众多原油样品中具惊人的相似性。

Mango 研究了雪弗龙石油公司 2000 个原油的轻烃数据，发现 2,3- 二甲基戊烷是原始先质（如胆甾醇）初级热裂解产物，而 2,4- 二甲基戊烷没有明确的原始先质，其浓度的变化范围可在五个数量级以上，但是其比值（2,4-DMP/2,3-DMP）的平均值被限定在 0.386[S.D.（标准偏差）=0.148, Mango，1990b]。又如 2- 甲基己烷和 3- 甲基己烷之间具有相同的关系，2-MH/3-MH 的平均值 =0.875（S.D. 为 0.163），Mango（1987）报道 2000 多个原油轻烃的 K_1（K_1=1.06，S.D. 为 0.33），ten Haven（1996）报道多数采自东南亚的 500 个原油样品的 K_1 平均值为 1.07，王培荣（1994）报道中国塔里木盆地 184 个油样的 205 样次分析结果与 Mango 发表数据相吻合，笔者统计了 KLPG 轻烃数据库中未经次生蚀变、非盐湖相原油 339 个，其 K_1 平均值为 1.08（0.066S.D.）。这说明世界各地大多数原油的轻烃具有一个共性，即 C_7 轻烃的 K_1 值近于 1，这众多（约 3000 多个）原油有陆相、海相，成熟度有低有高，烃源岩形成的时代、干酪根的类型和储层的埋深都有很大的差异，但总体统计结果 $K_1 \approx 1$，这些现实是无法用热裂解成因假说来解释的。

（3）热裂解成因假设的先质在轻烃生成的温度范围内是稳定的，不可能产生裂解。

轻烃在约 75℃时开始出现在沉积物中（Hunt，1975；Hunt 等，1980b），而后继续生成直到约 140℃（BeMent 等，1995），但在此温度范围经历漫长的地质时间，热裂解成因的轻

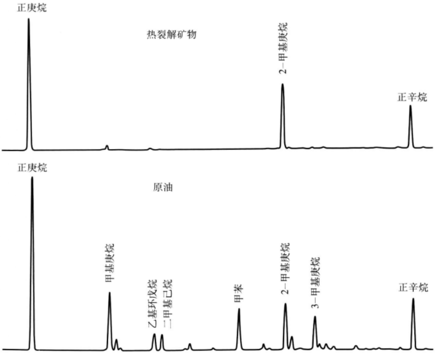


图 9–5　先质经模拟实验的初次热裂解产物与一典型原油轻烃的对比图（引自 Mango，1997）

烃先质即高碳数烃是非常稳定的，不可能发生裂解（Mango 等，1991）。BeMent 等（1997）估计在 170 ～ 200℃的温度范围经历漫长的地质时间，石油中的高碳数烃如正十六烷依然存在，既然环烷烃甚至比正构烷烃还要稳定（Mango 等，1990a），那么没有催化剂的作用，高碳数烃类作为轻烃的来源则存在疑问。

2. 对 Mango 过渡金属稳态催化反应假说的质疑

尽管 Mango 的反应流程似乎解释了观测到的 C_7 烃类的分布，仍然有许多人基于以下的几种考虑而质疑金属催化反应的机理。

有充分的证据表明：初始原油的形成源自于干酪根的热降解，因而，一种生成轻烃的特殊机制似乎是没有必要的。虽然 Mango 提出了在实验室模拟中由金属和金属氧化物催化反应生成天然气的其他一些证据（如 Mango，1998），但这一理论仍然没有对一些主要的质疑做出回应。诸如：金属是如何获得催化活性的？它们在一个键合的固相条件下是如何能够与有机质发生反应的？为什么自然样品缺乏反应所必需的高丰度的烯烃前身物？

此后，Mango（2000）修正了他的假说，考虑了其中的几个要素。现在他承认是热降解导致干酪根生成了初始的原油（C_{9+}）；轻烃源自饱和烃的金属催化降解；而天然气则是由轻烃的金属催化降解所产生的。修正过的模型摒弃了烯烃作为反应物的说法，转而认为轻烃是中间体而非最终产物，并且承认金属催化剂存在于干酪根、岩石基质或液态石油中，与液体和气体相互发生作用。

然而，这一观点让我们又回到了最初的问题，那个 Mango 试图用激活金属催化反应来解释的问题。在生油窗内 90 ～ 150℃的条件下导致轻烃生成的机制是什么？ Mango 提到了

他早期的模型，即烃源岩中的金属元素成为活性催化剂的温度要低于它们在储藏中所需的温度，他还相信黏土介质酸性催化作用可能在这些低温反应中发挥了作用。

笔者的观点认为 Mango 的理论假说为解释生油窗内轻烃的生成提供了一条颇具吸引力的途径，这类反应可以描述母体与子体之间的相关关系，和解释在世界范围 3000 多个原油中观测到的 C_6—C_7 烃类间的恒定性 $K_1 \approx 1$。但是，源自咸—盐湖相沉积环境烃源岩和源自淡水环境的湖沼相煤系地层烃源岩的油样 K_1 值偏高（见下节），似乎反映 Mango 的理论假说尚不够完善，自然界众多的单萜类化合物的输入是客观存在的，在成岩作用过程中它似乎也是轻烃的生源之一，其影响似不容勿视。

四、沉积环境、生物降解和 TSR 对 Mango 参数 K_1 值的影响

图 9–6 是 700 多个中国原油轻烃 $2{,}3DMC_5+2MC_6$ 与 $2{,}4DMC_5+3MC_6$ 的关系图，对角线上点的 K_1=1，Mango（1987）报道 K_1 值不变，2000 个原油 K_1=1.06（0.33S.D.）。由图可见，46 个生物降解油的 K_1 值明显大于 1，它们的 K_1 值分布在 1.12 ~ 5.73，平均为 2.06。如新疆红山嘴红 79 井（1483 ~ 1490m）原油 K_1 值为 2.55，它的部分轻烃色谱图见图 9–7，由图可见 nC_5—nC_8 已遭明显的降解，在计算 K_1 值的四个化合物中，2– 甲基己烷相对丰度最低，而 2,3– 二甲基戊烷则是最高的，George（2002）报导 2– 甲基己烷比 3– 甲基己烷更易被降解，末端具甲基取代的比在链中部具甲基取代的异构体更易遭细菌攻击而被降解，因此，2,4– 二甲基戊烷比 2,3– 二甲基戊烷容易降解，由于细菌对降解的化合物具选择性，致使生物降解油的 K_1 值升高。本研究 46 个生物降解油中 K_1 值≤ 1.2 的仅有三个样品，其中，大港油田港 71 井（1780 ~ 1782m）和辽河油田高 2–2–06 井（1628.7 ~ 1668.5m）的 K_1 值均为 1.12，长庆 260 井 K_1 值 1.16 与 Mango（1987）报道 K_1=1.06（0.33S.D.）是相近的，并未见原油因遭生物降解而 K_1 值有明显升高的现象，推测其原因除与其原始值可能也较低外，这三个油样的生物降解程度都很轻有关。

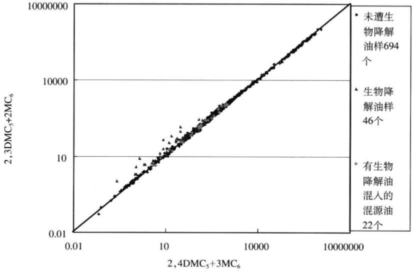


图 9–6　700 多个中国原油轻烃 $2{,}3DMC_5+2MC_6$ 与 $2{,}4DMC_5+3MC_6$ 的关系图

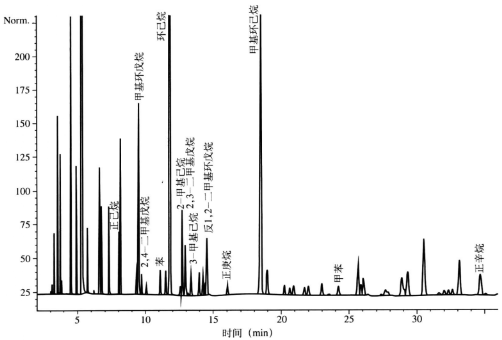


图 9-7　新疆红山嘴红 79 井（1483 ～ 1490m）原油的部分轻烃色谱图

在 CNPC 原油轻烃数据库中，除这 46 个生物降解油的 K_1 值较高外，尚有 22 个能见到 25- 降藿烷但正构烷烃系列是完整的油样（圆点），判断它们为有生物降解油混入的混源油，由于有生物降解油的混入，所以混源油的 K_1 值也可能升高，如塔里木盆地塔中地区中央背斜带东段存在 K_1 高值区（1.22 ～ 1 .52），而原油中正构烷烃系列依然完整（王培荣等，1994），推测该区油藏有多次注入存在源自寒武系烃源岩的生物降解油的混入。22 个油样的 K_1 值分布在 1.44 ～ 0.95，平均为 1.15，有的油样有生物降解油混入后，K_1 值并没有明显升高，仍在 Mango（1987）报道 K_1=1.06（0.33S.D.）的范围内，这可能与混入的生物降解油的 K_1 值及混合比大小有关。

在未遭生物降解的原油（菱形点）中，K_1 值并不都与 Mango（1987）报道的 K_1=1.06（0.33S.D.）相似，有少部分原油的 K_1 值明显偏高。表 9-1 是焉耆、吐哈、江汉、胜利和柴达木油田部分 K_1 值偏高油样的统计，由表 9-1 推测 K_1 值偏高与烃源岩的沉积环境有关。在第七章第二节三中已指出在中国典型盐湖相江汉盆地原油轻烃中具有很高的 K_1 值；胜利油田古近系沙河街组沙四段烃源岩沉积环境为盐湖相（Linye Zhang 等，2008），源自沙四段烃源岩的原油 15 个，K_1 值偏高，平均为 1.33；柴达木盆地油泉子、南翼山构造源自新近系烃源岩，跃进构造源自古近系烃源岩的沉积环境为咸水—高咸水（苏艾国等，2004），其生成 7 个原油样的 K_1 值也偏高，平均为 1.31。

为什么源自咸—盐湖沉积环境烃源岩的原油 K_1 值偏高，其成因尚不请楚，对此在第七章第三节有初步的讨论。从表 9-1 尚可见到源自淡水环境的湖沼相煤系地层烃源岩油样的 K_1 值统计结果，焉耆、吐哈油田的 23 个油样无一例外，K_1 值均偏高，平均为 1.36，其他如准噶尔盆地南缘卡因迪克卡 6 井（3956 ～ 3980m, K_1tg）、古牧地牧 5 井（1300 ～

1700m）为典型的源自侏罗系烃源岩的原油（陈建平等，2008），其 K_1 值分别为 1.27 和 1.22，为什么源自淡水环境的湖沼相煤系地层烃源岩的原油 K_1 值偏高，其成因也尚不清楚，有待进一步研究。

表 9–1 焉耆、吐哈、江汉、胜利和柴达木油田部分 K_1 值偏高油样的统计表

油区	焉耆、吐哈油田	江汉油田	胜利油田	柴达木油田
油样烃源岩沉积环境	湖沼相，煤系地层	咸水—盐湖	咸水—盐湖	咸水
油样个数	23	25	15	7
K_1 最小值	1.21	1.27	1.21	1.21
K_1 最大值	1.67	1.73	1.72	1.57
K_1 平均值	1.36	1.46	1.33	1.31

高温硫酸盐还原反应“TSR”会改变汽油范围的组成，也会影响 Mango 参数 K_1 值，图 9–8 是 TSR 影响（$2MC_6$+2,3DMC_5）与（$3MC_6$+2,4DMC_5）的关系图，采自西加拿大 Brazeau River 地区上泥盆统 Duvernay 层，中等成熟度的非高温硫酸盐还原反应（non–TSR）的轻质油和凝析油，分布在 K_1=1 对角线之下很窄的一个带，较高成熟度的未遭 TSR 影响的原油与中等成熟度的原油分布相似。伴随着 H_2S 的原油大多受 TSR 的影响，Peco 油样有最高的 H_2S 浓度，受 TSR 影响最严重，它的数据点远离 K_1=1 的对角线，其他受 TSR 影响的原油 K_1 值也均在 K_1=1 线之上（Peters 等，2005）。

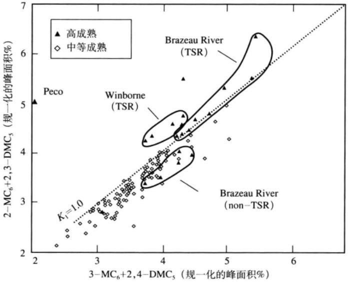


图 9–8 TSR 影响（$2MC_6$+2,3DMC_5）与（$3MC_6$+2,4DMC_5）的关系图（引自 Peters 等，2005）

综上，生物降解油、源自咸—盐湖相或淡水湖沼相煤系地层烃源岩的原油以及遭受 TSR 影响的原油，其 K_1 值均会偏高。

五、Mango 参数在油源对比研究中的应用和局限性（Ten Haven，1996）

H.L.Ten Haven（1996）发表“在原油对比研究中 Mango’s 轻烃参数的应用和局限性”（Application and limitations of Mango’s light hydrocarbon parameters in petroleum correlation studies）一文，研究的油样约 500 个，覆盖了由新生代至古生代最重要的地层单位，此样品的数据库与 Mango（1987,1990）所报道的数据库十分相似但油样的产地不同，主要产地不是美国而是东南亚（印尼 65 个、缅甸 36 个、泰国 58 个、越南 53 个）、北非和西非（阿尔及利亚 33 个、突尼斯 26 个、安哥拉 48 个）、南美（阿根廷 50 个、哥伦比亚 36 个）和欧洲（独联体 29 个、英国 19 个）。样品分析项目包括：密度测定、族组成分析、硫含量测定、钒和镍含量测定、沥青质和芳香烃馏分的稳定碳同位素测定，全油色谱和约 1/3 的油样做了生物标志物 GC/MS 分析，据此，Ten Haven 用安哥拉、阿根廷和玻利维亚、东南亚三个地区样品的分析数据，验证 Mango 所发表参数和图件的有效性和局限性。

Mango 提出生成 C_7 烃类的过渡金属催化稳态动力学反应假说，在 1987、1990、1992b、1994 年发表的文章中所定义的参数所代表的化合物有些变化，现以 1994 年定义的模型示于图 9–9。

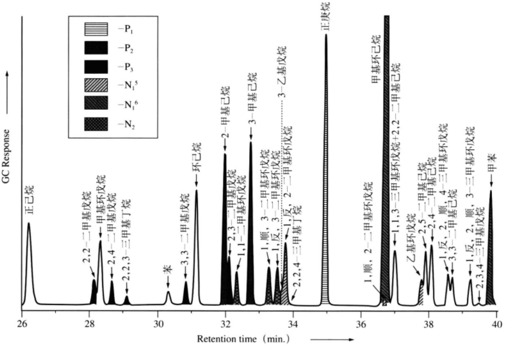


图 9–9　一个凝析油样品的部分气相色谱图

按 Mango（1994）定义的参数标示 P_1、P_2…含义与图 9–3 相同（引自 Ten Haven, 1996）

1. Tan Haven（1996）*数据库样品的地球化学性质概貌*

密度：API 值由 15° 到 67°。

含硫量：低至分析技术的检测限（0.1%wt），高可达约 3%（wt），但多数油样低于 0.25%（wt）。

稳定碳同位素组成：饱和烃和芳香烃馏分的稳定碳同位素值分布见图 9–10，图中虚线引自 Sofer（1984）代表陆相原油与海相原油的最佳分离线。

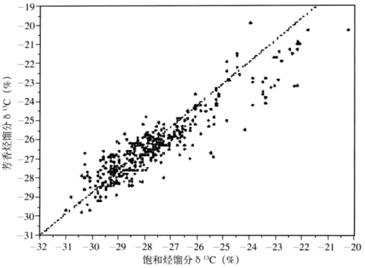


图 9–10　398 个油样的饱和烃和芳香烃馏分的稳定碳同位素值分布图

图 9–11 指出源自 Ⅰ、Ⅱ型干酪根和Ⅲ型干酪根烃源岩原油的分布区域，这种划分虽有些武断，但这种图用于东南亚地区古近—新近系盆地源自陆相和湖相烃源岩的原油特别有效，这些来自东南亚地区源自Ⅲ型干酪根的原油富含双杜松烷（Van Aarssen 等 ,1990），这类样品可能未包括在 Mango（1990）的数据库内。

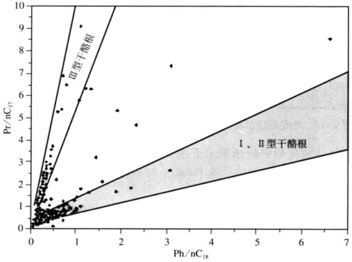


图 9–11　488 个原油样的 Ph/nC_{18} 与 Pr/nC_{17} 的关系图（引自 Connan 和 Cassou, 1980）

由图 9–10、图 9–11 显示本研究组成变化很大的原油、凝析油源自不同类型的烃源岩，唯一未能充分代表的是像中东地区发现的源自碳酸盐岩烃源岩的油样，这在 Mango 的数据

库中也许存在同样的问题。数据库中有 10% 原油为轻到中等程度的生物降解油，重至严重降解的原油未被包括在内，因为这种原油缺乏轻烃组成，轻烃参数无法被测定。

2. 对 Mango 参数有效性和局限性的讨论

Tan Haven 用三个实例对 Mango 参数有效性和局限性进行了研究。

1）实例 1——安哥拉地区

原油 / 凝析油样共 47 个，它们主要产自区块 2，少量来自区块 4 和区块 1。该区域有两个烃源岩层：海相的 IABE 层；盐湖前期的 Bucomazi 层。IABE 层遍布整个区块 2 区域，后者仅在几口陆上井中存在（Burwood 等，1990），区块 2 仅一口海上油井发现少量的原油，其油源无疑是盐湖前期的 Bucomazi 层，那些古近—新近系储层中的油来自 IABE 层顶部，由于 IABE 层有超高压的特征，它阻挡了油流的运移，来自 Pinda 储层的原油（图 9–12），可能或是来自较底部的 IABE 层，或是 Bucomazi 层，或两者混合。

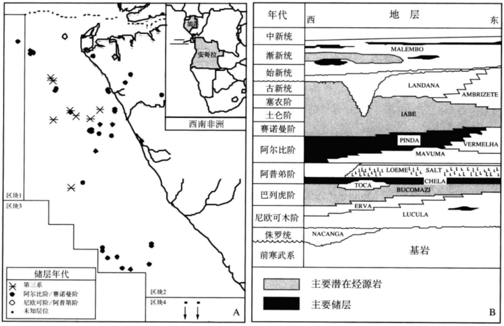


图 9–12　北安哥拉原油、凝析油的采样位置图（A）及地层剖面图（B）

47 原油的部分地球化学分析结果示于图 9–13，它们稳定碳同位素值的变化超过 4‰，说明它们不是来自相同的烃源岩层，这 Ph/nC_{18} 与 Pr/nC_{17} 的关系图也显示它们有多个烃源岩层。

根据生物标志物分析结果：IABE 顶部含奥利烷，而其他任何成熟的烃源岩均不存在奥利烷；24– 正丙基 – 胆甾烷存在与否，C_{26}/C_{25}– 三环萜烷比值大于 1 或小于 1，稳定碳同位素值的轻或重，以及原油含蜡量高低，可以用来区分那些原油源自盐湖前期的湖相 Bucomazi 层，或源自海相 IABE 层顶部。Pinda 储层原油根据 24– 正丙基 – 胆甾烷存在与否和 C_{26}/C_{25}– 三环萜烷比值大于 1 很易分成两个组，但对凝析油的油源研究就成了问题，因为它们生物标志物的含量太低，无法获得可靠的数据，然而用 Mango 轻烃数据解决了凝析油的油源问题。

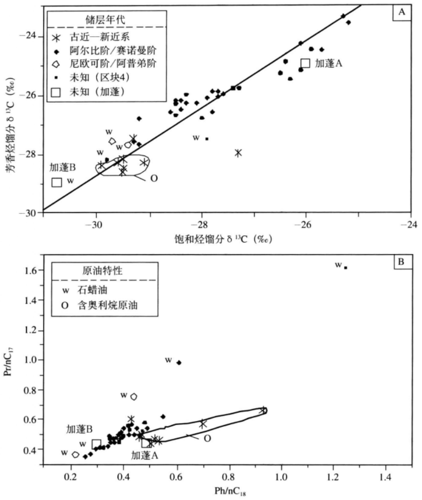


图 9−13　区块 2 和邻近地区原油 / 凝析油的稳定碳同位素图（A）及 Ph/nC_{18} 与 Pr/nC_{17} 的关系图（B）

粗看图 9−14 A 很简单，47 个原油数据点回归后的相关系数很高达 0.97，图 9−14B 为 N_2/P_3 与 P_2 的关系图，显示数据点分布有两个不同的趋势带，具非高蜡原油特征，不存在 24− 正丙基 − 胆甾烷，且（C_{26}−/C_{25}−）三环萜烷比值较高的几个凝析油处于同一的趋势带，而其他占多数的凝析油在另一个趋势带，它们有较重的稳定碳同位素值（脂肪族烃为 −25‰～−26‰），另有两个较轻为 −28‰（图 9−13），据此建立了原油和凝析油之间的对比关系，这些凝析油的油源像是盐湖前期的湖相 Bucomazi 层。再一次按原油的类型（不再是按储层的年代）绘 P_2+N_2 与 P_3 的关系图（图 9−14C）揭示出一张清晰的图像，这些非高蜡的湖相油类有特别好的相关性，其相关系数高达 0.99%，高蜡湖相油类和含奥利烷的油类分别遵循另一回归线，剩余的来自 Pinda 储层的原油，无法用 Mango 参数加以区分，在图 9−14C 上用一箭头表示。在 Pinda 储层中的原油数据点分散而相关性差，其地球化学性质特征为具 24− 正丙基 − 胆甾烷的海相油并不同程度混有湖相油的组成，证据是 Pinda 储层中原油没有生物降解，但 25− 降藿烷常常是第二个最丰富的三萜烷。

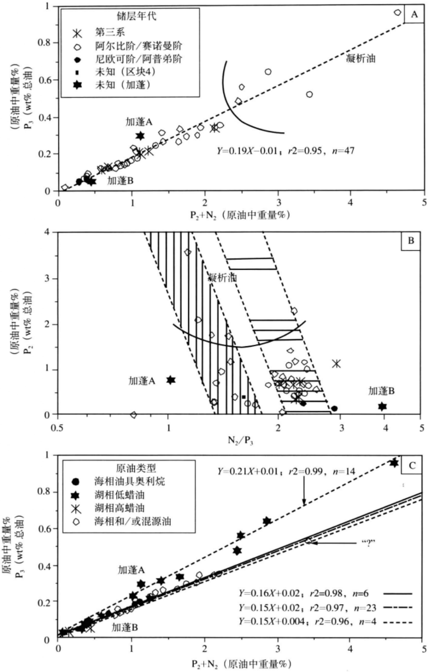


图 9−14　区块 2 和邻近地区原油 / 凝析油的 Mango 参数图

综上，Mango 轻烃参数与传统的分析技术如稳定碳同位素数据、生物标志化合物数据相结合，识别了四个原油族群：高蜡湖相油；低蜡湖相油；含奥利烷的纯海相油；海相或海相 / 湖相的混源油。由于应用了 Mango 轻烃参数使对凝析油的油源研究水平有很大的提

高，区分低蜡湖相油与其他原油类型时，轻烃参数是一个很好的有效工具，然而它不能进一步确定其他原油类型，因此，传统的分析技术是不可缺少的。

2）实例 2——阿根廷和波利维亚地区

在讨论之前，必需指出这些源自白垩系西北盆地原油的 K_1 值具异常的特征，K_1 平均值 =1.67±0.12。为了对比的目的，研究了两个玻利维亚古生界储层的原油，它们源自泥盆系 Los Monos 层，而阿根廷的原油推测源自白垩系的 Yacoraite 层，这两个原油的地理位置示于图 9–15A。其稳定碳同位素值示于图 9–15B，两个玻利维亚原油有相似的稳定碳同位素值，而阿根廷原油的数据相当离散，藉生物标志物很易从阿根廷原油中区分出玻利维亚原油（即前者原油的伽马蜡烷指数为 30，而后者仅为 2）。Mango 轻烃参数的两张图（图 9–15C、D）也可以看出这种差别，数据点的分布很清楚显示有两个趋向，可分成为两个同源的油组，它们的 K_1 值分别为 1.87±0.01 和 1.47±0.04，原来把它们视为一个同源油组时，K_1 值的标准偏差为 0.12，是太高了无法接受，烃源岩 Yacoraite 层相变很严重，可用来解释细分为两个同源油组的原因，但存在另一个烃源岩层（古新世层？）是同样可能的。

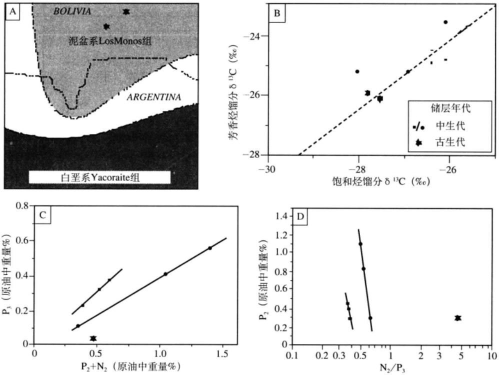


图 9–15　采自阿根廷和玻利维亚原油的地理位置图（A）、原油稳定碳同位素图（B）、原油的 P_2+N_2 与 P_3 的关系图（C）及原油的 N_2/P_3 与 P_2 的关系图（D）

由本实例可见，在轻烃参数能成功应用之前，确定同源的油组极为重要，虽然这并不总是一件容易做到的事情，这一点将在以下实例中做进一步说明。

3）实例 3——泰国沿海和中国南海地区

本实例共分析 127 个原油和凝析油，它们代表泰国沿海和中国南海全部主要的产油沉

积盆地，即：泰国海湾盆地；马来盆地；Penyu 盆地；Natuna 西部和东部盆地；Con Son 盆地和 Mokong 盆地（图 9–16A）。

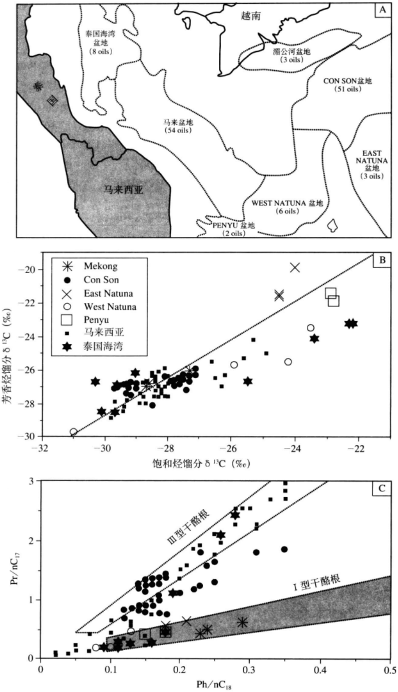


图 9–16　泰国沿海和中国南海各沉积盆地位置示意图（A）、稳定碳同位素值的分布图（B）、Pn/nC₁₈ 与 Pr/nC₁₇ 的关系图（C）数据点均按油样所在盆地分类

由图 9–16B 可见原油和凝析油的稳定碳同位素值差别几乎达 10‰，这指示有多个含油 / 气盆地存在，除 Natuna 东部盆地三个原油样品外，没有一个原油含 24– 正丙基 – 胆甾烷，这些原油的烃源岩或是含陆生的有机物质，或是湖相的有机物质（或两者结合）。白垩系或更老的烃源岩可以排除，因为这个地区作为断陷地堑 / 半地堑盆地是形成在古近纪。事实上，所有的原油和凝析油都含丰富的陆源被子植物产生的有机质（奥利烷、双杜松烷等），根据图 9–16C Ph/nC_{18} 与 Pr/nC_{17} 的关系，可见有两种类型的烃源岩生成了原油（注意Ⅱ型干酪根在此图中被忽略，与上图 9–11 比较），多数油样被定为源自Ⅲ型和Ⅰ型干酪根，被认为或是陆生和湖相烃源岩的混源油，或是源自含两类有机物质的烃源岩（Schiefelbein 和 ten Haven，1994）。图 9–17 的两张 Mango 轻烃参数的交会图证实在这一地理位置的油气区存在不同的油气系统而很复杂，用 Mango 轻烃参数无法辨认同源的油组，需生物标志物的帮助。生物标志物分析证明存在两种主要的原油类型：湖相和陆生，并进一步指出存在混合型。

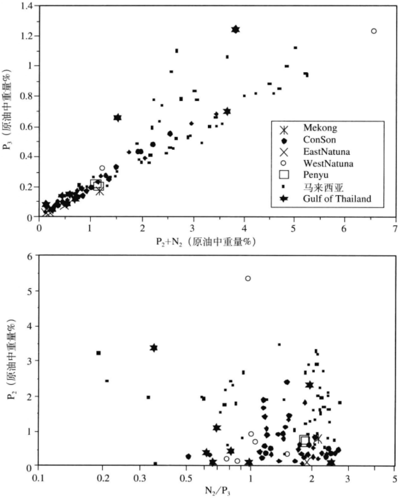


图 9–17　泰国海湾和中国南海的原油 / 凝析油 P_2+N_2 与 P_3 和 N_2/P_3 与 P_2 的关系图

两图油样均按所在盆地归类

采自越南 Con Son 盆地的 38 个原油（2 个是凝析油）为 Field A，采自越南 Mckong 盆地的一个原油为 Field B，此外，采自泰国 Malay 盆地的 44 个原油（主要是凝析油）为 Field C。图 9–18A、B 是 Field A、B、C 原油分析数据的 Mango 参数交会图，显示可分为三类：源自湖相有机质的油、源自陆生有机质的油和混源油。虽然在这些沉积盆地欲明确地区分

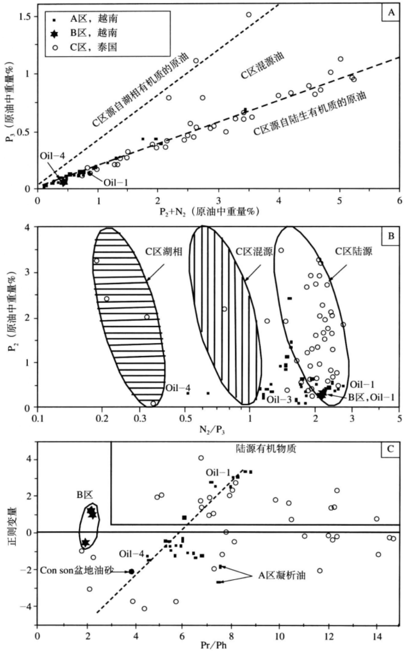


图 9–18　P_2+N_2 与 P_3（A）N_2/P_3 与 P_2（B）及姥 / 植比与正则变量（C）的关系图

正则变量 = $-2.53\,\delta^{13}c$ 饱和烃 + $2.22\,\delta^{13}c$ 芳香烃 -11.65（引自 Sofer，1984）

原油 / 凝析油的同源油组几乎是不可能的，但用 Mango 轻烃参数结合生物标志化合物能指出不同混源程度的混源油，以及在烃源岩里查出湖相干酪根类型的烃源岩，然而不能从源自陆生有机质 FieldA 的原油中区分源自湖相有机质 Field B 的原油。

3. 小结和讨论

从讨论上述三个实例中可得出，Mango 轻烃参数用于对比研究是很好的，目前，尚不能给出解释交会图，例如 P_3+N_2 与 P_3、N_2/P_3 与 P_2 的通用指南，在做解释时，在传统的地球化学分析数据的支持下，需要一个盆地一个盆地去做，一旦建立了同源的油组，新样品的解释就很容易了。

Mango（1994）的报道中强调轻烃形成时环的选择（Ring Preferences），优先经由 3 环或 5 环或 6 环，按此理论，用三个变量即 3–RP、5–RP 和 6–RP 绘三角图，在此 3–RP 代表化合物通过形成三元环中间体后形成异构支链烷烃，以此类推，5–RP 代表环戊烷，6–PR 代表环己烷（包括甲苯）图 9–19 是越南 Con Son 盆地的原油样，源自陆生有机质的原油聚在一起，位于三角图 6–RP 的顶端，2 个源自湖相有机质最丰富的原油位于 3–RP 和 6–RP 顶端之间，其他的原油预计由较少的湖相有机质组成，则位于上述两类油样之间。通过此例企图建议应用此三角图去查明原油和凝析油的物源，用更多的油样包括阿根廷的海相油和采自西非沉积盆地的湖相和海相油作验证，由图 9–20 可见，各类原油的数据点重叠在一起，说明这种三角图的应用是有限的。

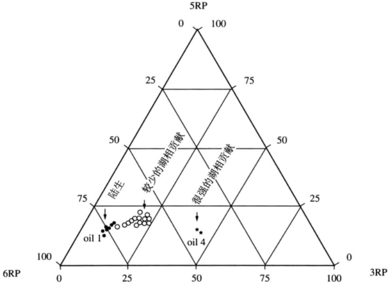


图 9–19　Con Son 盆地 A 区原油的 3–RP、5–RP 和 6–RP 的三角图

六、Mango 参数在塔里木盆地原油分类中的应用

塔里木盆地是一个在古生代地台基础上发展起来的中—新生代叠合型盆地，是我国最大的含油气盆地，它具有三隆四坳的构造格局，发育有寒武系—奥陶系海相、石炭系—二叠系海陆交互相和中、下侏罗统—三叠系陆相烃源层。寒武系—奥陶系生油层主要分布于盆地东部，总厚度超过 1200 m；其中寒武系和下奥陶统主要是台地相的碳酸盐岩，而中、上奥

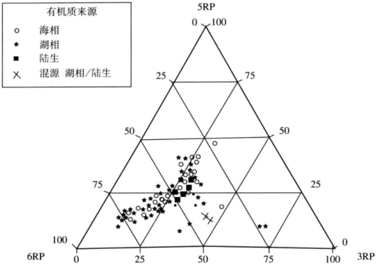


图 9–20　世界范围的海相、陆生、湖相原油的 3–RP、5–RP 和 6–RP 三角图

陶统主要为盆地相泥质岩。这套生油层是盆地的主力烃源岩。石炭系—二叠系生油层主要发育在西南坳陷，在该坳陷能形成一定规模的油气。侏罗系、二叠系生油层主要分布于盆地周边的库车、西南和东南坳陷，以湖沼相的泥岩和煤层存在，提供盆地陆相油的油源。

1. 用 Mango 参数对盆地原油分类

1）用 Mango 参数 K_1 和 P_2 与 lg（$N_2\times100/P_3$）对原油分类

王培荣等（1994）[1]选择迄今发现塔里木盆地内不同地区、不同层位的 141 个原油 205 次色谱分析结果 K_1 的平均值为 1.13（S.D.=0.10），若将塔中隆起东段 K_1 高值区不计在内，则 109 个油样 173 次分析结果平均值为 1.08（S.D.=0.046），与 Mango 发表的结果十分吻合。图 9–21 是 P_2 占 C_7 化合物的百分数与 Lg（$N_2\times100/P_3$）的关系图，即按 Mango 轻烃成因假说在形成轻烃的稳态催化过程中“母亲”的相对含量与两类“儿子”（异构链烷烃类和环戊烷类）丰度比的关系图。沿图横座标向右意味着速率常数 $K^5{}_2/K^3{}_2$ 之比增大，五员环烷烃相对丰度增高（简称为五环优势 5–RP），向左则表示异构链烷烃的相对丰度增加（简称为三环优势 3–RP）（参见图 9–3）。由图可见全盆地 141 个原油样品被划分为 A、B 两大类。B 类样品共 27 个，可分 B_1、B_2 两亚类，分别为 22 和 5 个，B_2 类分布在西南坳陷柯克亚和库车坳陷的依奇克里克。B_1 类样品主要分布在轮台断隆和西南坳陷的曲 1 井等处，它们均属陆相原油（黄第藩等，1992；杨斌，1993）[2][3]。A 类样品共 114 个（其中 A_1 类 80 个，A_2 类 34 个），代表迄今所发现的原油的主体，本类均属海相成因原油，这一点迄今尚无异议，值得注意的是它可分成 A_1、A_2 两亚类。A_1 类样品的分布范围在轮南低隆起地区

[1] 王培荣、林壬子等，1994，塔里木盆地油源对比及主力油源层的确认，“八五”国家重点科技攻关项目《塔里木盆地油气资源》成果报告，编号 85–101–01–04–03B。

[2] 黄第潘等，1992，塔里木盆地东部原油与古生界烃源岩的地球化学及主力油源问题的研究，“八五”国家攻关项目，编号 85–101–01–04–04 阶段成果报告。

[3] 杨斌、杨坚强、王绪龙等，1993，塔里木盆地原油地球化学特征、成因类型与油、油对比（1992 年阶段成果）。

以中、西部和桑塔木断垒三叠系储层为主，在塔中地区主要为中央背斜带东部的 C_3 储层，此外尚有东河塘背斜带、英买力地区奥陶系内幕油藏 YM2（O）和西南坳陷曲三井的 C_3 储层。A_2 类则分布在其他海相油产区或产层。在 A_1、A_2 亚类分界线附近，地区 / 层段的分布略有交叉，这可能暗示存在着混合程度不同的混源油。A_1 类的五环优势大于 A_2 类，推测它们烃源岩的沉积环境有些区别，A_2 类相对偏氧化一些。

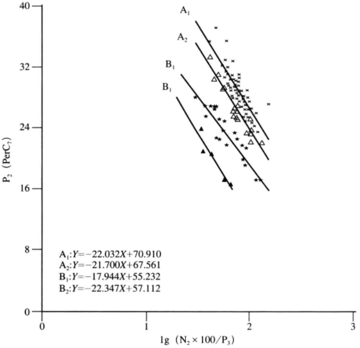


图 9–21　141 个盆地原油 P_2 与 lg（$N_2\times100/P_3$）的关系图（王培荣等，1994）

2）用 Mango 参数 K_2 对原油分类（详见本章第一节第二部分）

朱扬明等（1999 年）取自柯克亚、依奇克里克油田和塔北、塔中勘探区几乎所有重要探井的 200 余个原油样品，用 Mango 参数 K_2 进行分类研究 $K_2=P_3/（N_2+P_2）$（P_2 =2– 甲基己烷 + 3– 甲基己烷；P_3 = 3– 乙基戊烷 + 3,3– 二甲基戊烷 + 2,2– 二甲基戊烷 + 2,3– 二甲基戊烷 + 2,4– 二甲基戊烷 + 2,2,3– 三甲基丁烷；N_2 = 1,1– 二甲基环戊烷 + 1,3–（顺 + 反）– 二甲基环戊烷）（参见图 9–3），据 Mango 轻烃成因假说，对于同一种烃源岩在整个生油窗范围所生成的全部原油轻烃应有不变的 K_2 值。换言之，同源原油中有多少环戊烷就会有相当量的异戊烷出现，以保持一定的相对比例，使 K_2 为常数，不同成因原油之间有所差别，塔里木盆地海相油总体上 K_2 值较低，其平均值在 0.20 ~ 0.23 之间，陆相油的 K_2 比海相油高得多，平均值在 0.29 ~ 0.36 范围内，其中湖相油相对较低，煤成油及混源油较高。图 9–22 是塔里木原油 P_3 和（P_2+N_2）的分布图，直观展示了不同成因原油之间在这两个变量上的变化情况，可以看出海相油和陆相油的样点分布显著不同，两者以图中所示的线条区截然分开。在每类原油中代表两个变量的化合物，在 C_7 中百分含量都有较大的变化范围，海相油 P_3 变化在 4.54% ~ 11.4% 之间，（P_2+N_2）变化在 26.40% ~ 43.64% 之间；陆相油 P_3

分布在 4.22% ~ 1 8.05%，(P_2+N_2）分布在 20.17% ~ 49.31% 范围内。但它们两个变量之间各自保持一定比例，以一定的斜率变化，说明成油母质的有机质类型和沉积环境控制着原油轻烃的组成。

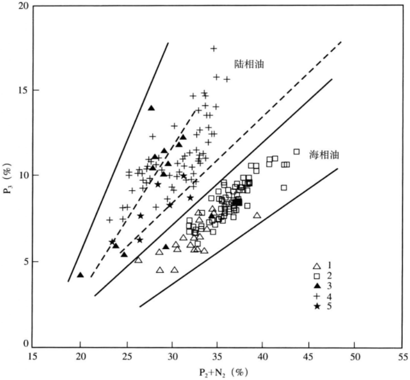


图 9-22　塔里木盆地不同成因原油 P_3 和（P_2+N_2）的分布图（引自朱扬明等,1999）
1—塔北泥质岩原油；2—塔北碳酸盐岩原油；3—煤成油，4—混源油；5—湖相油

在两类原油中还可注意到一些有规律的变化。取自塔北英买力、东河塘、雅克拉地区的海相油和轮南地区大部分侏罗系、三叠系储层及轮南潜山构造的奥陶系储层海相油 P_3 相对较高（K_2 较高），表征含有较多的二甲基戊烷；而轮南地区桑塔木潜山及以南地区的古生界储层海相原油 P_3 相对较低，这两种海相油有不同的生标组合特征，前者 T_s/T_m 小于 l，C_{29} 、C_{35} 藿烷含量高，具有碳酸盐岩原油的特征（Tissot,1984）；后者 T_s/T_m 大于 l，有较丰富的重排甾、萜烷，可能来自泥质烃源岩，可见烃源岩的岩性对原油的轻烃组成也有所影响。不同陆相油中这种差别更明显，与主要以高等植物为生源的依奇克里和提尔根及柯克亚煤成油相比，英买力地区 Ym9（K）、Sa16（J）及牙哈地区的 Yh301（N）等湖相油的样点在图中偏向海相油一侧，可能说明这些原油成油母质中含有一定量的水生生物。取自英买力地区古近—新近系和牙哈、大宛齐、羊塔克构造的大部分原油具有煤成油和湖相油的双重地球化学特征。其芳香烃中富含联苯系列化合物，轻烃中苯含量很高，类似于典型煤成油，而甾、萜烷的分布却接近于湖相油，可能是来自这两种油源的混源油。它们在图 9-22 中的分布也大多在煤成油和湖相油之间，佐证了上述认识，但不能完全排除其来自特殊陆相烃源岩的可能性。

3）用 Mango 参数 N^6_1/N^5_1 和（$N^6_1+N^5_1$）/（$P_2+P_3+N_2$）对原油分类

Mango（1994）将五元和六元闭环包括在内进一步地发展了他的轻烃形成的演化模式（图 9–3），由同一母体 P_1 分别通过三环、五环和六环闭环反应形成 P_2、N^5_1 和 N^6_1，它们的反应速率常数 K^3_1、K^5_1 和 K^6_1 相互独立，受烃源岩性质控制，因而其相应产物的比值 N^6_1/N^5_1 和（$N^6_1+N^5_1$）/（$P_2+P_3+N_2$）能反映原油之间的差别，如图 9–23 所示，塔里木盆地的海相油和陆相油在这两个参数上确实有不同的分布范围，两类原油的 N^6_1/N^5_1 完全不同，在陆相油中较高，基本上都在 5.0 以上，海相油低于此值，它们的（$N^6_1+N^5_1$）/（$P_2+P_3+N_2$）比值也有明显差别。总体上陆相油该比值较高，大部分样品高于 1.0，而海相油大多低于 1.0。

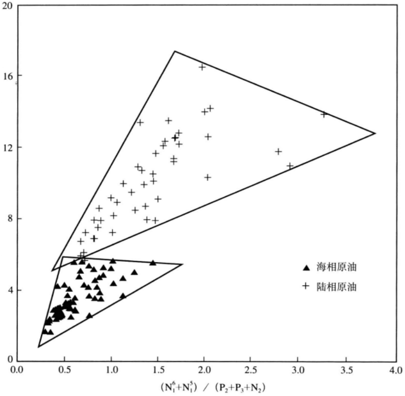


图 9–23　塔里木盆地海、陆相原油中的 N^6_1/N^5_1 和（$N^6_1+N^5_1$）/（$P_2+P_3+N_2$）的分布图（引自朱扬明，1999）

Mango 轻烃参数 P_2 与 lg（$N_2\times100/P_3$）、K_2、N^6_1/N^5_1 和（$N^6_1+N^5_1$）/（$P_2+P_3+N_2$）可用于塔里木盆地不同成因的海、陆相原油分类。

2. 盆地两类原油的轻烃和微量元素分布特征及其地球化学意义

1）盆地各类原油的轻烃特征及其地球化学意义

图 9–24 是 A、B 两类原油中环己烷 / 甲基环戊烷与甲基环己烷 / ∑二甲基环戊烷的关系图，由图可见，陆相油（B 类）油样轻烃中六员与五员环烷烃的比值明显高于 A 类海相原油，除二个例外，A 类油样均分布在 $MCYC_6/DMCYC_5 < 2.9$，$CYC_6/MCYC_5 < 1.7$ 的区间内，这可能与物源和沉积环境有关，胡惕麟等（1990）提出六员环烃主要来自腐殖型母

质，五员环烃各种构型主要来自水生生物甾族类化合物和萜类化合物中的环状类脂体，所以源自下古生界海相原油的六员与五员环烷烃的比值明显低于 B 类陆相原油。图 9–25 是 A_1、A_2 类原油中环己烷 / 甲基环戊烷与甲基环己烷 / ∑二甲基环戊烷的关系图，由图可见，A_1 类与 A_2 类原油的分布虽有交叉，但从总体上看 A_2 类有较高的六员环 / 五员环比值，推测它们烃源岩的沉积环境有些区别，A_2 类偏氧化一些。

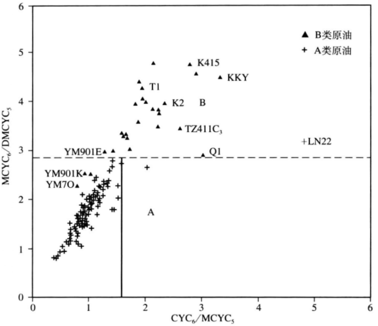


图 9–24 两类原油中环己烷 / 甲基环戊烷与甲基环己烷 / ∑二甲基环戊烷的关系图（王培荣等，1994）

CYC_6—环己烷；$MCYC_5$—甲基环戊烷；$MCYC_6$—甲基环己烷；$DMCYC_5$—二甲基环戊烷

Thompson（1983）报道用正庚烷值（H）与异庚烷值（I）将原油烃源岩的干酪根分成脂肪族和芳香族两类（详见第七章），塔里木盆地 141 个原油的分类结果如图 9–26 所示，将用 Mango 参数划分的 A、B 两类原油用不同的符号表示在图上，97% 的类海相原油数据点落在脂肪族区域内，仅 6 个油样数据点落在芳香族区域，在脂族区内也有 9 个 B 类样品落入。Mango 和 Thompson 对原油分类的依据完全不同，下古生界海相成因原油是腐泥型为主（即脂族的），但沉积环境的氧化—还原程度会有区别，推测在偏氧化环境下可能向腐殖方向转化，陆相油即可能含芳香族干酪根，也可能有脂族干酪根，因此，原油分类结果总体上一致但又有所区别，这在油源研究时可以互相印证、补充或修正。

2）用 Mango 参数分类的原油 nC_6—nC_{14} 馏分的多元统计分析

多元统计分析能够把庞杂纷乱的原始数据按成因上的联系进行归纳、整理、精炼和分类，理出几条客观的成因线索，供研究人员推理、判断，其中，R– 型因子分析既能研究变量之间的关联，又能优选变量。据此，首先按正构烷烃划分出 8 个变量段，即 nC_6–nC_7、nC_7–nC_8…，将每个变量段之间的每个色谱峰看作一个变量，对每个变量段做 R– 型因子分析，从中挑选出载荷值较大的变量，然后合起来再做 R– 型因子分析，通过这样两次优选，

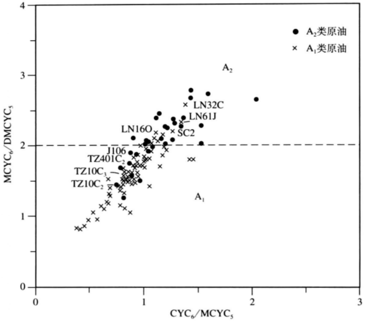


图 9–25　A_1、A_2 类原油中环己烷 / 甲基环戊烷与甲基环己烷 / ∑二甲基环戊烷的关系图（王培荣等，1994）

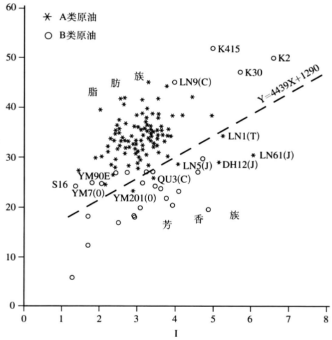
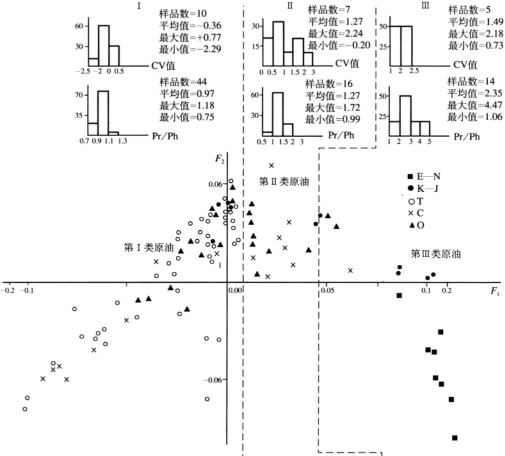


图 9–26　两类原油正、异庚烷值的分布图（王培荣等，1994）

最后精选出少数变量，它们可代表信息总量的 80%，尔后，按沸点相近等原则，筛选出用于原油分类的十四个变量。再用此对塔里木盆地 100 个原油样品做对应分析，两个主因子 F_1、F_2 的累积百分比达到 88%，说明已可代表样品提供的大部分信息。图 9–27 是 100 个原油样品 nC_4—nC_{14} 对应分析两个主因子 F_1、F_2 的因子载荷值所做的成因分类图，由图可见，100 个原油样品可划分为三个区间。$F_1 < 0.008$ 为第 I 区间，该区间大部分样品位于 F_1 的负方向，其中 92% 样品为用 Mango 参数分类的 A_1 类油样；F_1=0.008 ~ 0.048 为第 II 区间，其中 86% 样品为 A_2 类原油样品；$F_1 > 0.048$ 为第 III 区间，对应 B 类原油。与各区间对应的原油样品数及地区、产层、烃源岩沉积环境等信息也均列于图中，分布有规律性，为用 Mango 参数对塔里木盆地原油样品进行分类的有效性提供了一个佐证。



原油类型	海相油（I）	海相油（II）	陆相油（III）
沉积环境	还原环境	弱氧化—还原环境	弱氧化环境
产层	T、C、O	C、O	E—N、K、J
地区	轮南低隆中、西部东河塘、英买1井等	轮南断叠带东、桑塔木断叠带、塔中1井等	库车、塔西南、轮台断隆

图 9–27 nC_4—nC_{14} 的多元统计对应分析图（王培荣等，1994）

3）用 Mango 参数分类的原油饱和烃 C_{14+} 的色谱特征

用 Mango 参数将塔里木盆地原油分成 A_1、A_2 和 B 类，图 9–28 是各类原油的 Pr/Ph 值与 Ph/nC_{18}—Pr/nC_{17}（简称 D）的关系图。由图可见各类原油的分布是有规律的，B 类陆相原油的 Pr/Ph ＞ 1.3 且 $D < 0.03$，在 Pr/Ph ＞ 1.3、$D < -0.02$ 区间内的全是 B 类陆相原油（仅 3 个原油样例外），海相类原油的 $D \geqslant -0.02$、Pr/Ph 基本上＜ 1.3（也有 3 个例外）。有意思的是用 Mango 参数将 A 类海相原油分成 A_1 和 A_2 两类，在图上的分布也很有规律，$D >$ 0.03 时，A_1 类占绝对优势，$D < 0.03$ 时，有一个以 A_2 类为主，A_2 和 A_1 类的混杂区，当 D 值相同时，A_2 类的 Pr/Ph 大于 A_1 类。综上似可为推测上述 A_2 类样品烃源岩的沉积环境比 A_1 类的氧化程度较高一些提供了又一个佐证。

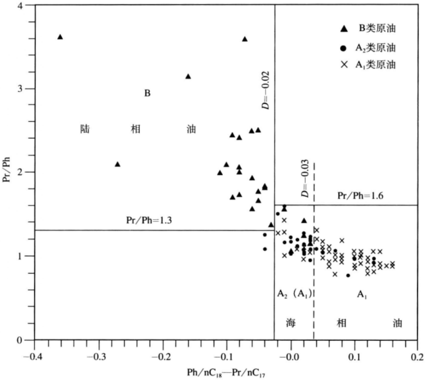


图 9–28 用 Mango 参数分类原油的 Pr/Ph 与 Ph/nC_{18}—Rr/nC_{17} 的关系图（王培荣等，1994）

4）用 Mango 参数分类的原油中微量元素的分布

用北京正负电子对撞机同步辐射 X 射线荧光分析方法对塔里木盆地 59 个原油样（其中 3 个缺轻烃分析数据）进行了微量元素分析，有效地检测出 19 种微量元素，它们是 P、S、Cl、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Br、Sr 和 Rb，根据这些微量元素的 X 射线荧光计数，计算出多组单元素之间 X 射线荧光计数的比值，经筛选后提出 V/Ni、Zn/Fe、S/Ni、Fe/Cu、S/As 和 Ca/Fe 作为塔里木盆地原油成因分类和探讨地球化学意义的参数（王培荣等，1994）。根据这 6 个元素对的 X 射线荧光计数比值，可将 59 个原油分成 I 和 II 两大类，I 类又可分 I_1、I_2 两亚类，各类原油 6 种参数的平均值示于图 9–29。

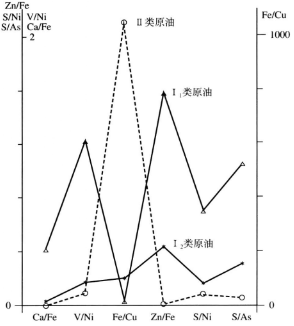


图 9–29　Ⅰ$_1$、Ⅰ$_2$和Ⅱ类原油 6 种微量元素对的平均值图（王培荣等，1994）

Ⅰ类原油对应于 Mango 参数原油分类的 A 类海相油，符合率为 100%。由图 9–29 可见，Ⅰ类原油与Ⅱ类相比，其微量元素分布特征总的来说表现为高钒低镍、高硫低铁和富含锌钙，具海相腐泥型干酪根生成的原油特征。在Ⅰ类原油中，又可分 I_1、I_2 两亚类。在塔北地区，I_1 类对应于 A_1 类，符合率达 92.6%。该类 V/Ni、Zn/Fe、S/Ni、S/As 和 Ca/Fe 比值最高，Fe/Cu 比值相对最低。V/Ni 比高是海相油的特征之一。一般海相碳酸盐岩生成的原油含硫量也是比较高的，碳酸盐岩中的硫来源于沉积盆地中的硫酸盐。这些硫酸盐中的硫由于细菌的作用和化学的还原作用转变成二价硫而进入原油中。锌是动物体内含量较高的一种微量元素，所以，锌含量的高或低也是区别水生生物与高等植物的标志之一。此外，在碳酸盐岩软泥中铁含量较低。因此，I_1 类原油中微量元素的分布特征反映该类原油可能源自海相碳酸盐岩。I_2 类原油，V/Ni、Zn/Fe、S/Ni、S/As、Ca/Fe 比值比 I_1 类低但又明显高于Ⅱ类原油，Fe/Cu 比值则高于 I_1 类（图 9–29）。碎屑岩中含钙约为 2×10^4ppm，含铁约为 4.7×10^4ppm，而碳酸盐岩中含钙约为 3×10^6ppm, 比碎屑岩高两个数量级，碳酸盐岩中含铁只有约 3.8×10^3ppm, 比碎屑岩低一个数量级（Collins，1984，转引自 Mason，1966）。在黏土软泥中，铁的含量较丰富，这主要是与地壳中铁元素的含量有关，铁在地壳中的丰度约为 5%（重量比）（Collins，1984，转引自 Fieischer,1962），但在碳酸盐岩软泥中铁的含量却很少。因此，I_2 类原油 Fe/Cu 的平均值比 I_1 类高约 8 倍，Ca/Fe 则低约一个数量级。这说明 I_2 类原油可能主要源自海相含钙的泥质岩。在塔北地区，I_2 类原油对应 Mango 参数原油分类的 A_2 类，符合率约 70%。在塔中地区，I_2 类原油与 Mango 参数分类的 A_2 类对应关系差，其原因有待进一步研究。

Ⅱ类原油表现为低钒高镍、低硫高铁、贫含锌钙的组合，显然这是陆相原油的特征，与其对应的轻烃分类均为 B 类，符合率 100%。由此可知，A（包括 A_1、A_2）和 B 类原油中有不同的微量元素分布特征，分别与烃源岩不同的沉积环境相对应。

3. 小结

王培荣等（1994）、朱杨明等（1999）用 Mango 参数研究塔里木盆地原油的分类，其分类的结果分别与原油饱和烃色谱参数分类、生物标志组合特征分类、原油中微量元素分布特征分类以及用原油的 nC_6—nC_{14} 馏分段色谱参数作多元统计对应分析的分类结果可以互相印证，因此，Mango 参数分类的地球化学意义是明确的，分类是有效的。

第二节　用轻烃研究珠三坳陷的油源

一、地质背景

珠三坳陷位于珠江口盆地西部，其西北是海南隆起，东南是神弧隆起，坳陷内发育有文昌 A 凹陷、文昌 B 凹陷、文昌 C 凹陷、琼海凹陷、阳江凹陷、琼海低凸起和阳江低凸起等多个次级构造单元。珠江口盆地珠三凹陷的构造区划见图 9–30（张群英等，1998），其南北向横剖面图示于 9–31，至 1999 年已发现油气的分布示于图 9–32（席小应，1998）。

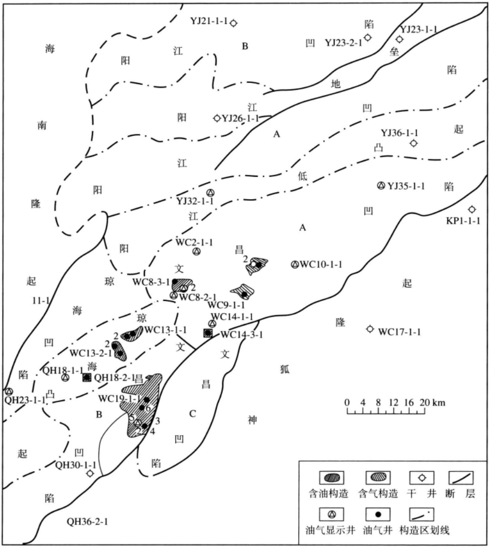


图 9–30　珠三凹陷构造区划和勘探现状图（引自张群英等，1998）

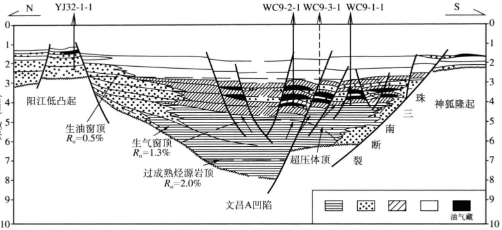


图 9−31 珠三凹陷南北向横剖面图（引自席小应，1998）

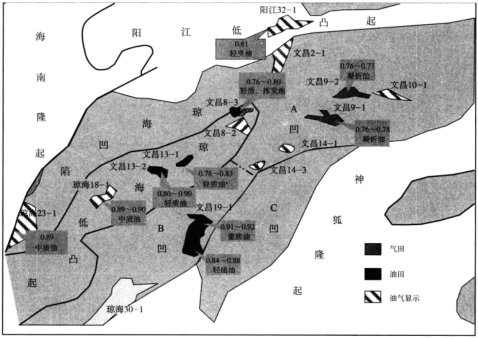


图 9−32 至 1999 年珠三凹陷已发现油气分布图（引自席小应，1998）

珠三坳陷的形成和演化主要经历了四次张裂期（黄正吉，1994）[1]：第一期神弧期；第二期文昌期；第三期恩平期；第四期珠海期。以后盆地抬升发生破裂不整合，结束了陆相沉积的历史。根据海洋研究中心的盆地模拟结果显示图 9−33（张群英等，1995、1998）[2]，

❶ 黄正吉、赵玉玲、孙玉梅，1994，珠三坳陷烃源岩有机地化相研究报告，海洋石油勘探开发研究中心。

❷ 张群英、王春修等，1998，珠三坳陷油气分布规律及有利勘探区带与目标的选择，海洋石油勘探开发研究中心。

自珠海期晚期第一期构造圈闭和珠江期晚期第二期构造圈闭开始形成后，文昌组、恩平组两套烃源岩均应视为有效烃源岩。在A凹陷，虽然文昌组烃源岩厚度大、分布范围广，但由于在第一期构造圈闭形成前有机质已达到成熟或过成熟，所以大部分烃类没有保存下来，据盆地模拟对后期生油有贡献的应是文昌组滨浅湖相和恩平组湖沼相烃源岩；在B凹陷，只有文昌组一套有效烃源岩。

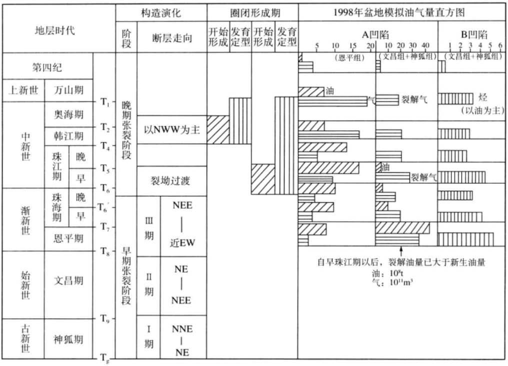


图 9-33　珠三凹陷圈闭形成期与生油、气期配置关系图（引自张群英，1995、1998）

坳陷内断块发育，构造破碎，含油气构造的主要成因类型有披覆型、牵引型和挤压型三种。在本区下生上储的成油组合中，断层的垂向运移通道作用必不可少，其中，长期发育的同生断裂是各类圈闭的主要油源断层，晚期断裂也在油气再分配过程中起重要的通道作用，同时，在一些局部构造带发育有构造脊，为油气二次运移提供了运移通道（张群英，1998）。

二、油—油对比

1. 原油物性对比

图 9–34 是珠三坳陷原油（凝析油）密度与胶质的相关图。由图可见，珠三坳陷原油密度与胶质含量呈正相关，而与饱芳比大致呈负相关，即密度大的油样中含较多的芳香烃（图 9–35），其中琼海低凸起 WC13–1–1（DST4）、WC13–2–1（DST1–3）、QH18–1–1, 即图 9–36 中 D 区原油饱芳比相对最低。图 9–36 是珠三坳陷原油密度与含蜡量的相关图，由图可清晰地看到原油样品很有规律地分成四个区域：A 区为文昌 A 凹陷具有低密度、低含蜡量特征的原油；B 区是文昌 B 凹陷的 WC19–1–2、WC19–1–4 和 WC19–1–5 井，具中等密度、高含蜡量的特征；C 区原油性质介于 A、B 两区之间；D 区原油具密度高

（> 0.88g/cm³）但含蜡量并不高（< 10%）的特点。位于 B 凹陷的尚有 WC19–1–1、WC19–1–6 两个井，它们的油样不在 B 区而临近 D 区，这些对综合研究琼海低凸起密度高但含蜡量并不高的 D 区原油成因有重要参考价值。

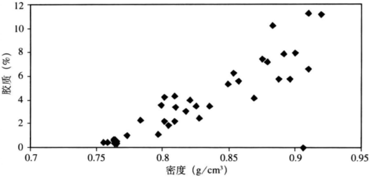


图 9–34 珠三坳陷原油（凝析油）密度与胶质相关图❶

图 9–34 至图 9–59 均引自王培荣等，1999

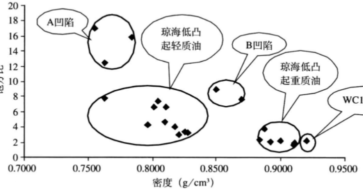


图 9–35 珠三坳陷原油密度与饱芳比的相关图

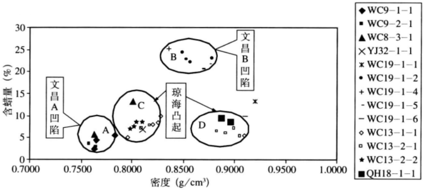


图 9–36 珠三坳陷原油密度与含蜡量的相关图

❶ 王培荣等，1999，珠三坳陷油源及油气二次运移方向研究，江汉石油学院地球化学研究中心，海洋石油勘探开发研究中心，内部报告。

2. 轻烃对比

珠三坳陷原油样品中凝析油占很大的比例，它们的生物标志物含量很低，所以研究其轻烃显得尤为重要。采用原油直接进样的全油轻烃 GC 分析数据，二甲基已烷与 2,3- 二甲基戊烷之间达基线分离，以获得准确可靠的各种参数值。

1）采用二组轻烃参数进行对比

在研究轻烃分析数据时，查明原油是否遭受过次生蚀变作用很重要，以有助于正确地分析和应用轻烃数据。在珠三坳陷 A 凹陷"蒸发分馏"对原油性质的影响不能勿视（详见第八章）。油、油对比采用二组参数，第一组参数 6 个，分别为 $DMCC_5/MCC_6$、nC_7、P_2/P_3（其中 $P_2= \sum$ 甲基已烷，$P_3= \sum$ 二甲基戊烷 +3- 乙基戊烷）、MCC_6+DMCC_5（%）、iC_7（%）和 $DMCC_5$（%）。第二组包括 5 个参数，是引用 Halpern（1995）用于在星状图中区分原油的 C_7 比值（表 9–2），这些参数：①化合物抗生物降解能力较强；②与油源有关，即同源油之间 C 值的分布具有相似性，而不同的油源之间差别较大。

表 9–2　Halpern（1995）用于在星状图中区分原油的 C_7 比值表

名称	比值	△BP（℃）	△溶解度（ppm）	用途
C1	2,2- 二甲基戊烷 /P_3	(−5.8)	(−0.6)	
C2	2,3- 二甲基戊烷 /P_3	(4.8)	(0.3)	对比
C3	2,4- 二甲基戊烷 /P_3	(−4.5)	(−0.6)	
C4	3,3- 二甲基戊烷 /P_3	(1.1)	(0.9)	
C5	3- 乙基戊烷 /P_3	(8.5)	(−2.0)	

P_3 = 2,2- 二甲基戊烷 +2,3- 二甲基戊烷 +2,4- 二甲基戊烷 +3,3- 二甲基戊烷 +3- 乙基戊烷。

△BP = 分子的沸点 − 分母的沸点（℃）。△溶解度 = 分子的溶解度 − 分母的溶解度（在蒸馏水中的 ppm）。

圆括号中的数值为混合物的平均值。

文昌 A 凹陷现已发现的含油气构造有 WC9–1、WC9–2 和 WC14–3 构造，代表井分别为 WC9–1–1、WC9–2–1 和 WC14–3–1。三口井纵向上各测试层位油样的对比结果见图 9–37，两类轻烃参数对比结果说明 A 凹陷三口井纵向上各个油样轻烃的分布特征基本一致，WC9–2–1（DST–2）、WC9–1–1（DST–3）则差别相对较大，主要表现在 P_2/P_3 和 C2 两个参数，这可能与这两个测试层位的油样遭受明显的"蒸发分馏"作用有关，它们的甲苯 /nC_7 值是全井纵向上最高的，分别为 2.64 和 1.01。其次对 A 凹陷各井油样作横向上对比（"蒸发分馏"作用强烈的油样除外），轻烃参数值表现出相当好的一致性，这说明 A 凹陷三口井的轻组分可能是同源的。

图 9–38 是文昌 B 凹陷 WC19–1–1（DST2）、WC19–1–2（DST4）两个原油样的两种参数对比图，由图可见，两者有明显区别，如选 A 凹陷 XC9–1–1 为代表与 B 凹陷两个原油作一对比见图 9–39，A 凹陷 WC9–1–1 与 B 凹陷 WC19–1–1（DST2）相似，而与 WC19–1–2（DST4）有明显差别，其原因有待进一步综合研究。

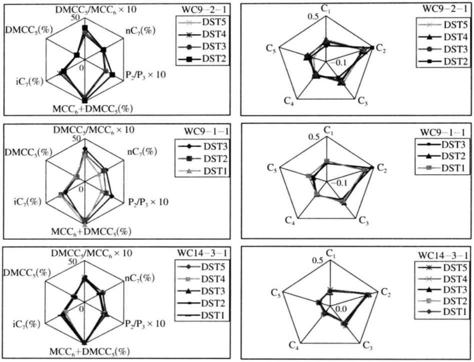


图 9-37　文昌 A 凹陷 WC9-2-1、WC9-1-1、WC14-3-1
三口井 12 个试油层位原油两种参数对比图

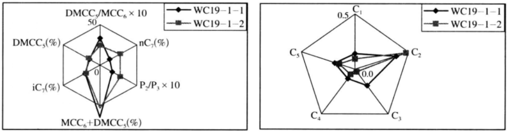


图 9-38　文昌 B 凹陷 WC19-1-1、WC19-1-2 井原油两种参数对比图

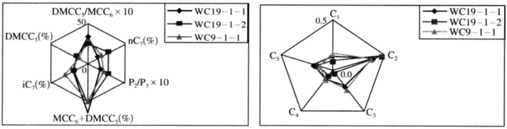


图 9-39　文昌 A 凹陷 WC9-1-1 和文昌 B 凹陷
WC19-1-1、WC19-1-2 井原油两种参数对比图

琼海低凸起上完钻井较多，其油源问题一直是各家争论的焦点，搞清其油源无疑将对勘探工作起重要的作用。为了便于对比研究，将 WC8–3–1 井单独讨论，对低凸起上其他完钻井的油样，按密度大小分成两类；密度大于 0.88g/cm³ 归于重质油一类；小于 0.88g/cm³ 归于轻质油类。琼海低凸起 WC13–1–1、WC13–2–1、WC13–2–2 井和 QH18–2–1 井纵向上各测试层位原油轻烃馏分的油—油对比见图 9–40，除 WC13–2–2 井三个测试层的轻烃参数分布较一致外，其余三口井纵向上参数值分布存在一定的区别，这可能与存在不同程度的混源有关。

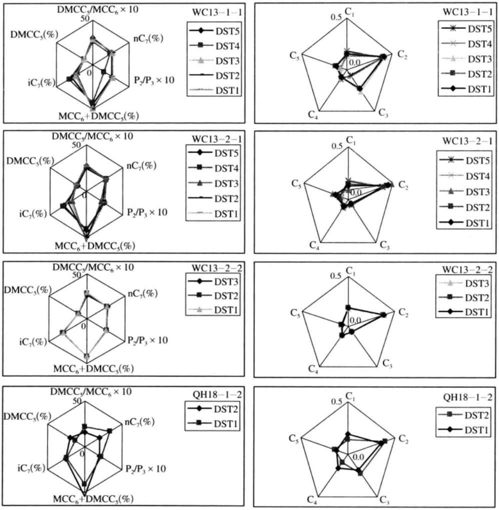


图 9–40 琼海低凸起 WC13–1–1、WC13–2–1、WC13–2–2 井和 QH18–2–1 井原油轻烃馏分对比图

图 9–41 是琼海低凸起重质原油与 A 凹陷典型原油 WC9–1–1、B 凹陷典型原油 WC19–1–2 轻烃参数对比图。由图可见，两幅星状图上琼海低凸起重质原油的 11 个参数值均在 A 凹陷典型原油 WC9–1–1 和 B 凹陷典型原油 WC19–1–2 之间，例外是 WC13–2–1（DST2）、WC19–1–1（DST2）和 WC13–1–1（DST4）有部分参数如 MCC_6+$DMCC_5$

离散于 A、B 两凹陷典型原油轻烃参数值之外，说明低凸起上各重质油样品的轻烃来源可能有 A、B 两凹陷烃源岩的贡献，但也不能排除有另一油源的可能性。

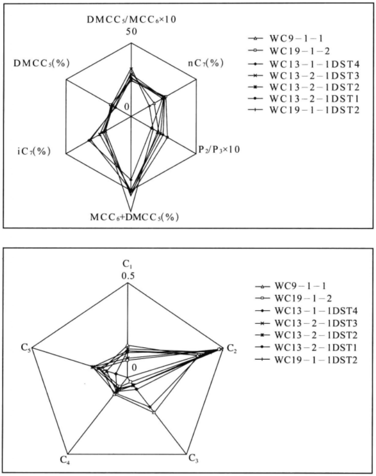


图 9−41　琼海低凸起重质原油与 A、B 凹陷典型原油轻烃参数对比图

图 9−42 是琼海低凸起轻质原油与 A、B 凹陷典型原油轻烃参数对比图，可见与图 9−41 有相同的规律，即在两幅星状图上大部分轻质油的 11 个参数值均在 A 凹陷典型原油 WC9−1−1 和 B 凹陷典型原油 WC19−1−2 之间，唯一例外是 QH18−1−2 井 DST−1、DST−2 油样。

图 9−43 是 WC8−3−1 井纵向上三个测试层位原油的轻烃参数对比图，三个测试层位样品的轻烃分布特征较相似，说明 WC8−3−1 井纵向上轻烃组分可能同源；但与 A、B 凹陷原油轻烃参数存在很大区别，大部分参数值都分布在 A、B 凹陷典型原油轻烃参数值之外，从轻烃特征来看，似乎有另一油源对 WC8−3−1 井轻烃组分有贡献。

阳江低凸起 YJ32−1−1 井原油轻烃参数与 A、B 凹陷原油轻烃参数差异也较大（图 9−44），是否存在另一油源将结合其他资料进一步讨论。

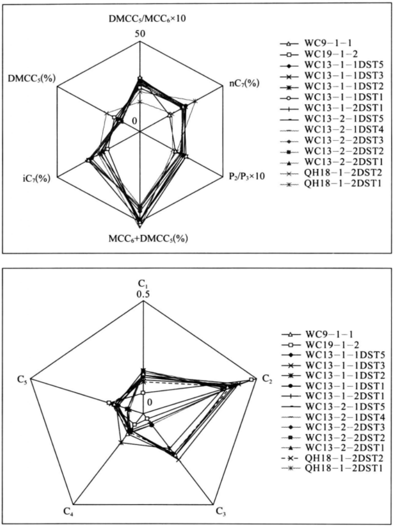


图 9−42　琼海低凸起轻质原油与 A、B 凹陷典型原油轻烃参数对比图

2）用 Mango 轻烃参数进行分类和对比

图 9−45 是用 Mango 轻烃参数 P_2 与 ln（N_2/P_3）（Mango，1997）对珠三凹陷已发现的油样进行分类，A、B 两凹陷原油分别位于两条斜直线上，琼海低凸起原油大部分位于两条斜直线之间，表现出混源的特征，与前面的讨论基本吻合，不同点是 WC8−3−1 油样均落在代表 A 凹陷原油的直线附近，此外 WC13−1−1 有一样品点落在两直线之外，WC14−3−1 也有一个样品点与代表 A 凹陷原油的直线相距较远，其原因有待进一步研究。

3）轻烃对比小结

（1）A 凹陷三口井原油轻烃可能同源。

（2）B 凹陷 WC19−1−2（DST4）和 WC19−1−1（DST2）的轻烃有差异，后者的轻烃特征更相似于 A 凹陷原油。

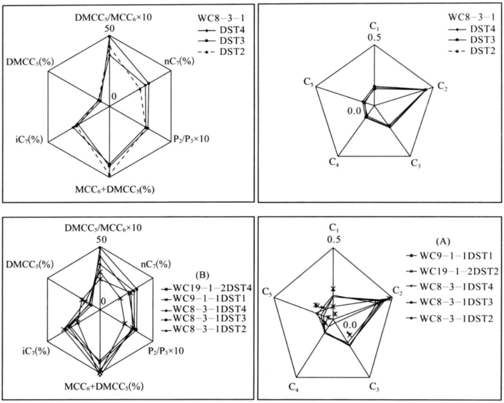


图 9-43 WC8-3-1 井凝析油轻烃参数与 A、B 凹陷典型原油轻烃参数对比图

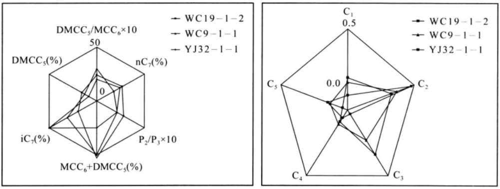


图 9-44 YJ32-1-1 井原油轻烃参数与 A、B 凹陷典型原油轻烃参数对比图

（3）低凸起上四口井纵向上的原油轻烃除 WC13-2-2 外，其轻烃来源可能混源。较重质和轻质原油的轻烃可能有 A、B 两凹陷的贡献，但也不排除有另一油源的可能性如 QH18-1-2。

（4）WC8-3-1 井纵向上轻烃组分可能同源；但与 A、B 凹陷原油轻烃参数存在很大区别，似乎有另一油源对 WC8-3-1 井轻烃组分有贡献。

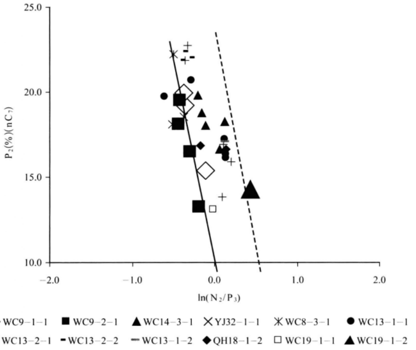


图 9−45 Mango 轻烃参数 P_2 与 ln（N_2/P_3）的关系图

（5）YJ32−1−1 井轻烃参数也与 A、B 凹陷原油轻烃参数差异较大，是否存在另一油源将结合其他资料进一步讨论。

3. 芳香烃对比

本研究共分析了 32 个芳香烃的色谱—质谱，各样品的芳香烃组成以萘、菲系列为主，占定性芳香烃总量的 80% 以上，三芴系列和三芳甾的含量则较低，YJ32−1−1（1593m）油样为唯一例外。

为了将各样品芳香烃化合物的组成做一较精细的对比，选用了 7 个参数：其中 F/（SF+OF+F）、SF/（SF+OF+F）、OF/（SF+OF+F）分别为芴系列（F）、硫芴系列（SF）和氧芴系列（OF）的百分含量。$\Sigma C_3P/\Sigma P$、$\Sigma C_2BT/\Sigma BT$ 分别为有三个 C 取代的烷基菲（P）系列占菲系列总量的百分数和有二个 C 取代的烷基硫芴（BT）系列占烷基硫芴系列总量的百分数；$P/\Sigma Ar$（芳香烃类）为菲系列占定性芳香烃类化合物总量的百分数；ΣC_3N（萘系列）$/2\Sigma$（C_3+C_4）N 为有三个 C 取代的烷基萘系列占三个 C 和四个 C 烷基萘系列总和的百分数并除以 2。

A 凹陷 WC9−2−1 、WC9−1−1 井和 WC14−3−1 井各测试层位原油芳香烃参数对比见图 9−46。

由图 9−46 上可见所分析五层油样的芳香烃组成分布基本相似，仅 WC9−2−1DST2、DST4 所含芴系列的百分含量稍高一些。下图 WC14−3−1 各层油样芳香烃类化合物组成分布与 WC9−1−1、WC9−2−1 各样有相似性，仅 DST3 油样中氧芴系列含量占三芴系列总量高达 60% 是一例外。

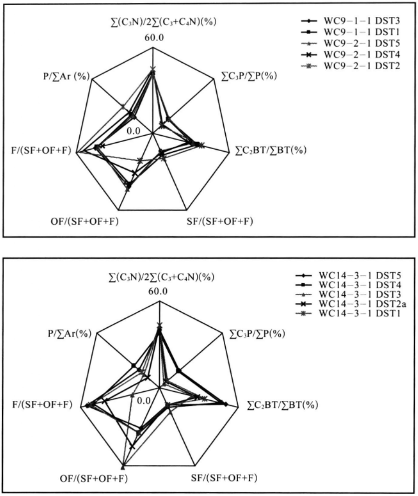


图 9−46　A 凹陷 WC9−2−1 、WC9−1−1 井（上）和
WC14−3−1 井（下）各测试层位原油芳香烃参数对比图

图 9−47 是 B 凹陷各井测试层位原油芳香烃参数对比图，可见各井油样的分布基本一致，仅 WC19−1−1 油样的 $\sum C_3P$ 和 $\sum C_2BT$ 的相对含量偏高一些。

图 9−48 是 A、B 凹陷典型原油芳香烃参数对比图，可见有一定的差别。

图 9−49 是琼海低凸起较重质原油和轻质原油芳香烃参数对比图，可见密度大于 0.88g/cm^3、含蜡量小于 10% 的重质油样芳香烃化合物组成的分布相似，而密度小于 0.84g/cm^3 的轻质油样则另具一格，其分布与 A 凹陷 WC13−1−1、WC9−2−1 各油样有较大的相似性，但 WC13−1−1（DST1）、WC13−2−1（DST5）具高的 $\sum C_2BT/\sum BT$ 值。

图 9−50 是琼海低凸起东、西两端 WC8−3−1 井和 QH18−1−1、QH18−2−1 井各原油样的芳香烃参数对比图，大致可分为两类：WC8−3−1 的 DST2、DST3 为一类，它们与 A 凹陷油样芳香烃化合物组成分布的相似性相对较多一些；而 QH18−1−1、QH18−1−2 为另一类，WC8−3−1（DST4）的分布特征则介于两类之间。

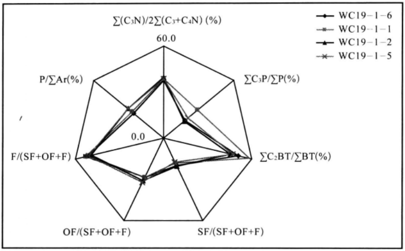


图 9-47 B 凹陷各井测试层位原油芳香烃参数对比图

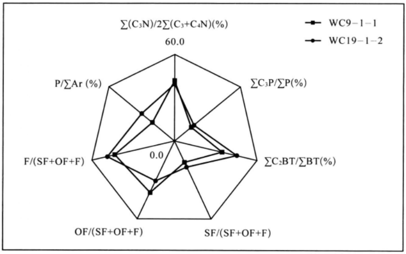
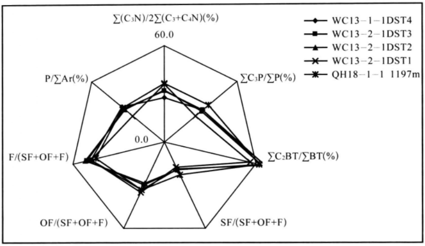


图 9-48 A、B 凹陷典型原油芳香烃参数对比图

图 9-51 是 YJ32-1-1 井与文昌 A、B 凹陷典型原油芳香烃参数对比图，位于珠三坳陷阳江低凸起的 YJ32-1-1 井油样有独特的芳香烃分布特征，这从其芳香烃色谱图和质量色谱图（图 9-52）可得进一步证实，在色谱图上的主峰是卡达烯，且含极丰富的各种烷基苯（m/z92、m/z106 和 m/z133）和高丰度的甲基蒽，这与众不同的芳香烃组成对其是否存在新的油源岩区提出了质疑。

综上所述，琼海低凸起芳香烃分布具两种模式：密度大于 0.88g/cm³ 、含腊量小于 10% 的各油样芳香烃分布相似；而密度小于 0.84g/cm³ 的油样则另具一格。

YJ32-1-1 油有独特的芳香烃分布特征。



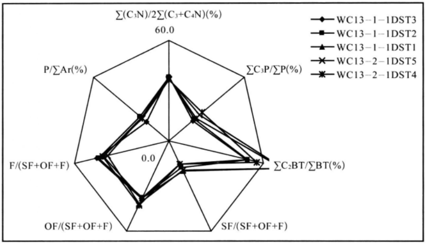


图 9−49　琼海低凸起较重质原油（上）和轻质原油（下）芳香烃参数对比图

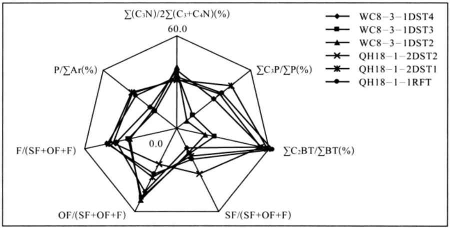


图 9−50　WC8−3−1 井和 QH18−1 构造原油芳香烃参数对比图

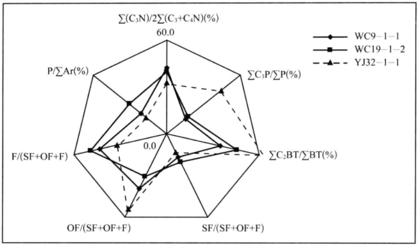


图 9−51　YJ32−1−1 井与文昌 A、B 凹陷典型原油芳香烃参数对比图

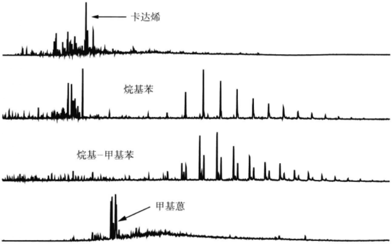


图 9−52　YJ32−1−1 井原油芳香烃质量色谱图

4. 饱和烃生物标志化合物对比

据前人对珠三坳陷有效烃源岩的研究成果（席小应，1998；李里等，1997），A 凹陷恩平组烃源岩（河沼相）有树脂化合物双杜松烷（T）等，但未检出 4− 甲基甾烷（4−Me 甾）；B 凹陷文昌组烃源岩（中—深湖相）无 T 等，但含较丰富的 4−Me 甾，这个规律显然受这两套烃源岩沉积环境不同而引起生物种属差异所控制。

A 凹陷 WC9−1−1、WC9−2−1 井各层原油均检出较丰富的 T 等，但 4−Me 含量极低（痕量），故推测它们源自 A 凹陷恩平组烃源岩。

B 凹陷 WC19−1 构造带各井油样中检出较丰富的 4−Me 甾，而未检出“T”等（WC19−1−1 井为例外（4− 甲基甾烷类含量较低），故推测它们源自 B 凹陷的文昌组烃源岩。

琼海低凸起上 WC13−1−1、WC8−3−1 井的原油中同时检出了丰度不等的“T”和

4- Me 甾烷，呈混源的特征。为了定量地估算混源油的混合比例，本研究设计了一次模拟实验。

5. 估算原油混源比例的配比实验

设：WC9-1-1（DST1）(A) 代表源自 A 凹陷恩平组烃源岩的油；

WC19-1-2（DST4）(B) 代表源自 B 凹陷文昌组烃源岩的油。

混合比例选用 A:B=1 : 1 和 A : B=3 : 1，取样时实际为 A : B=1.1 : 1 和 A : B= 3.27 : 1，WC9-1-1（DST1）(A)、WC19-1-1（DST4）(B) 及其两个混合样和 WC13-1-1（DST3）的分析结果如图 9-53，由图可清晰地见到，T 化合物的丰度是 A ＞ A : B=3.27 : 1 ＞ A : B=1.1 : 1 ＞ B，4- 甲基甾烷类的丰度则呈相反的变化规律。WC13-1-1（DST3）原油中 T 化合物丰度近似于 A : B=1.1 : 1 混合油的丰度，这就是说如果 WC13-1-1（DST3）是由 WC9-1-1（DST1）、WC19-1-2（DST4）所代表的分别源自 A 凹陷恩平组、B 凹陷文昌组烃源岩的油混合而成，则其混合比大致为 1 : 1。

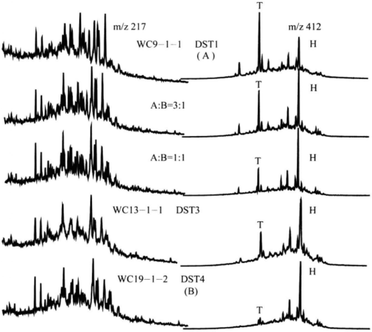


图 9-53 珠三 A、B 凹陷典型原油及配比实验原油 m/z217、m/z412 质量色谱图

图 9-54 是琼海低凸起本研究的和收集到的具可对比性的 WC13-1-1、WC13-1-2、WC12-2-1、WC13-2-2、QH18-1-1 各井原油（凝析油）的双杜松烷 / 藿烷（T/HOP）值排序图，左边标有 A 的点是 WC9-1-1（DST1），它代表源自 A 凹陷恩平组烃源岩的油，T/HOP 为 1.74，最右端标有 B 的点是 WC19-1-2（DST4），它代表源自 B 凹陷文昌组烃源岩的油，T/HOP 值很小仅为 0.09。此外，尚标有做配比实验的两个混合油，即 A:B=1.1:1 和 A:B=3.27:1，它们 T/HOP 的比值分别为 0.35 和 0.62，其他油样可与它们对比以估算其混合比。由图可见，琼海低凸起为混源油，大部分油样 A:B 已超过 1:1，所以以 A 凹陷烃源岩的贡献为主。必须注意的是，唯有油样是 A 凹陷 WC9-1-1（DST1）和 B 凹陷 WC19-

1–2（DST4）烃源岩生成的油混合而成的混源油样，此估算结果才有参考价值，如果琼海低凸起上有除此以外的烃源岩灶的贡献，则必然会对估算结果带来误差。另一点需注意的是，WC8–3–1（DST2）样品的 T/HOP 值高达 2.1，超过了 A，这暗示着它可能有与 A 不完全相同的烃源岩区存在。

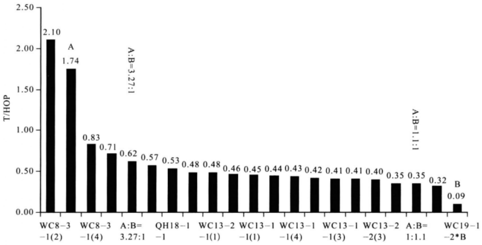


图 9–54　琼海低凸起各井原油（凝析油）双杜松烷 / 藿烷（T/HOP）值分布图

6. 饱和烃单体烃稳定碳同位素对比

本研究共分析了 27 个油样的饱和烃单体烃稳定碳同位素。

图 9–55 是 A 凹陷九个油样的饱和烃单体烃稳定碳同位素值分布图，单体烃稳定碳同位素值在 −30‰上下波动，随正构烷烃碳数增加，基本上呈直线分布，九个样品吻合较好，说明它们可能是同源的。

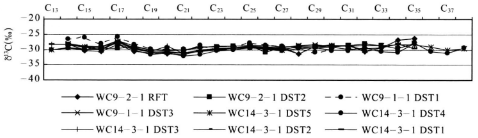


图 9–55　A 凹陷九个油样的饱和烃单体烃稳定碳同位素值分布图

图 9–56 是 B 凹陷五个油样的饱和烃单体烃稳定碳同位素值分布图，很明显，图中五个油样的饱和烃单体烃稳定碳同位素值一般重于 A 凹陷油样，WC19–1–2（DST4）的值在 −24‰左右，仅 WC19–1–1（1277m）油样的值较轻在 −28‰上下，且小于 nC_{17} 的部分较重，大于 nC_{17} 的部分相对较轻。

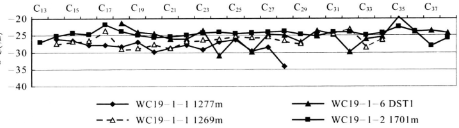


图 9-56　B 凹陷五个油样的饱和烃单体烃稳定碳同位素值分布图

图 9-57 是琼海低凸起油样和 A 凹陷典型油样 WC9-1-1（DST1）、B 凹陷典型油样 WC19-1-2（1701m）的饱和烃单体烃稳定碳同位素值对比图，由图可见，琼海低凸起原油样的饱和烃单体烃稳定碳同位素值大体上介于 A、B 两凹陷典型油样之间，且靠近 A 凹陷油样的分布，这与轻烃、饱和烃生物标志化合物的对比结果，认为琼海低凸起可能同时有 A、B 两凹陷烃源岩的贡献，且 A 凹陷烃源岩的贡献较大的推测是相吻的，可以互相印证提高推测的可信度。

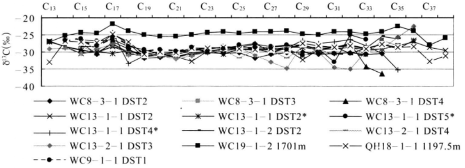


图 9-57　琼海低凸起油样和 A、B 凹陷典型油样的饱和烃单体烃稳定碳同位素值对比图

图 9-58 是阳江低凸起 YJ32-1-1（1593m）油样和 A、B 凹陷典型油样的饱和烃单体烃稳定碳同位素值对比图，由图可见，YJ32-1-1（1593m）油样与 A 凹陷 WC9-1-1（DST1）的分布相对较接近，但大于 nC29 部分明显较重而有所区别。

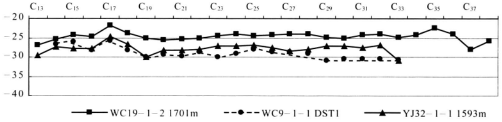


图 9-58　阳江低凸起油样和 A、B 凹陷典型油样的饱和烃单体烃稳定碳同位素值对比图

三、原油成熟度研究

珠三坳陷原油“重”组分成熟度参数 C_{29} 甾 20S/（20S+20R），28 个油样中已达到该参

数平衡点的占75%，且凝析油中生物标志化合物浓度低，有的样品中又有树脂类化合物的干扰而不太准确（潘贤庄，1997；席小应，1998），因此，在本研究中仅参考使用此参数。正、异庚烷值（H、I）是原油"轻"组分成熟度参数（Thompson, 1983），图9–59是珠三坳陷原油的正、异庚烷值关系图，原油样按正、异庚烷值的成熟度分类引自Thompson（1983）（详见第六章表6–1）。由图可见，落入称之谓"Normal Paraffinic"（石蜡基正常油）区的有两个油样，即B凹陷的WC19–1–1（DST2,1269 ~ 1281m）油样，它为珠江组的黑色原油，另一为QH18–1–2（DST2, 1192 ~ 1196m）油样，它为珠江组的黑褐色原油；大部分油样落入"mature+supermature"区，即其轻组分是烃源岩在成烃高峰期的产物。

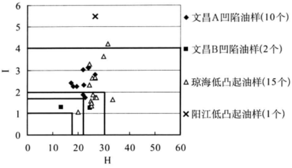


图9–59　珠三坳陷原油的正、异庚烷值关系图
（图版引自Thompson 1983）

R_m（详见第六章第三节）是用Mango（1997）报导的公式计算而得的烃源岩成烃温度T [T（℃）=15ln（2,4–二甲基戊烷/2,3–二甲基戊烷）+140] 折算而得相应的镜质组反射率值（Mukhopadhyay和Dow，1994）。它也反映原油"轻"组分的成熟度，计算结果R_m值在0.85% ~ 1.05%，即珠三坳陷原油的"轻"组分是烃源岩处于成烃高峰期的产物，这与图9–59所示总体上是相吻的。需注意的是当原油经历程度不等的"蒸发分馏"作用后，无论是H、I值还是Mango参数值均可能会产生偏差。

R_c是用甲基菲指数MPI_1（Radke，1983，1986）折算而得原油相应的镜质组反射率值（R_c=0.6MPI_1+0.37），它反映原油"中间"组分（指其分子量比轻烃组分大，而比生物标志化合物小）的成熟度，计算结果R_c值在0.52% ~ 1.01%，WC8–3–1（DST2、DST3）的甲基菲分布与众不同，9–MP很高，由此计算R_c值分别为0.52%和0.55%，低得异常，但它们的C_{29}甾20S/（20S+20R）分别为0.54、0.62（潘贤庄，1997）[1]，因此，推测可能因烃源岩沉积环境等影响所致。

综上所述，珠三坳陷原油轻组分是烃源岩在成烃高峰期的产物，凝析油不是后生作用晚期（R_o>1.2%）发生热裂解的产物。

四、有机包裹体研究

据于晓果、周雯雯等（1998）[2]报导，珠三坳陷有机包裹体有六种类型，其中文昌A凹陷以淡红色液态烃包裹体和气态烃包裹体为主，局部地区以黑色液态烃包裹体为主；文昌B凹陷以黑色液态烃包裹体为主；琼海低凸起以淡红色液态烃包裹体为主，个别以气态烃包裹体为主，仅见少量的黑色液态烃包裹体。珠三坳陷琼海低凸起WC8–3、WC13–1、QH18–1构造经历了两期同样的油气主运移期，第一期发生在第一次石英次生加大边形成

[1] 李里，潘贤庄等，1997，文昌9–1–1井及文昌13–1–1井油气地化特征及油气源研究，中国海洋南海西部公司，内部报告。

[2] 周雯雯，1998，珠三坳陷有机包裹体与油源研究报告，海洋石油勘探开发研究中心。

之前，第二期则发生在第一次石英次生加大边形成之后，至第二次石英次生加大边形成之前。A 凹陷 WC9–2、WC14–1 构造油气运移均一温度的分布范围较宽，前者以气态烃运移为主，后者以淡红色液态烃和气态烃包裹体为主，WC9–1 构造则表现为两期基本上是连续的运移。B 凹陷 WC19–1 构造只经历了一期以黑色液态烃包裹体为主的油气运移，形成于第一次石英次生加大边形成之后，至第二次石英次生加大边形成之前。

值得一提的是，在琼海低凸起各构造上的有机包裹体无论是从均一温度还是其分布特征都与文昌 A 凹陷构造上的有机包裹体相似，而与文昌 B 凹陷的差异较大，从另一角度表明，文昌 A 凹陷对琼海低凸起上的油源贡献较大一些。

五、珠三坳陷油源的综合研究

1. A 凹陷油源

（1）WC9–1–1、WC9–2–1 和 WC14–3–1 为同源油，湖沼相的恩平组烃源岩为主要贡献者。

轻烃、芳香烃参数对比表明 A 凹陷这三口井在纵向上参数特征分布一致，横向对比各井参数也具相似的特征；单体烃稳定碳同位素值表现出相同的规律性，均在 −30‰上下波动，随正构烷烃碳数增加，基本上呈直线分布；在生物标志化合物特征上都含有“W”、“T”等双杜松烷类树脂化合物，而不含 4– 甲基甾烷，这与珠三坳陷恩平组烃源岩的生物标志化合物特征一致。上述论据表明 A 凹陷三口井原油的主体是同源的，且以湖沼相沉积的恩平组烃源岩的贡献为主。

（2）A 凹陷储层可能有一期成熟度相对较高的凝析油的注入。

根据珠江口盆地沉积与演化历史（黄正吉，1994）和盆地模拟研究成果（张群英，1995），认为珠三坳陷文昌 A 凹陷存在两套有效的烃源岩，即恩平组湖沼相烃源岩和文昌组滨浅湖相烃源岩。于晓果（1998）报导 WC9–1、WC9–2 构造有机包裹体均一化温度分布分两期，第一期为黑色和淡红色液态烃，第二期为淡红色液态烃和气态烃，两期基本上是连续的。从文昌 A 凹陷三口井的 11 个测试层位油样中有六个油样的轻烃成熟度参数计算值 R_m 与用芳香烃参数计算的 R_c 值差别大于 0.1%，说明原油“轻”和“中间”组分的成熟度可能有差别。

综上推测有一期成熟度相对较高的凝析油注入，由于它所含的生物标志化合物浓度很低，混入后对原油中生物标志化合物分布面貌影响甚小。

（3）有不同源的油、气和“蒸发分馏作用”存在。

WC9–1–1、WC9–2–1 和 WC14–3–1 三口井的原油存在“蒸发分馏作用”的蚀变（详见第八章第一节），至于 WC9–2–1、WC14–3–1 为什么气油比自下而上减少，而不是较轻的气更容易运移而如 WC9–1–1 井所示气油比呈自下而上增大的趋势，其原因尚不清楚，是上部储层的盖层封闭性较差？还是因上、下储层物性有差异所致（WC9–2–1 井 DST5 储层的孔隙度、渗透率高于 DST1 ～ 4），早期生成的油先进入孔隙度、渗透性好的上部储层，较晚注入油藏的凝析油、气就只能进入下部的储层了，这些推测均有待进一步研究证实。

总之，A 凹陷中三口完钻井的油是混源的，它们可能源自两套有效的烃源岩，即恩平组湖沼相烃源岩和文昌组滨浅湖相烃源岩，前者的贡献大于后者；A 凹陷的油、气是不同源的，即恩平组的油文昌组的气，部分原油具蒸发分馏成因。

2. B 凹陷油源

（1）WC19–1–2 的油来自 B 凹陷文昌组烃源岩。

从饱和烃生物标志化合物来看，原油富含 4– 甲基甾烷而无 W、T 等双杜松烷类树脂化合物；轻烃、芳香烃的组成明显不同于 A 凹陷原油；全油稳定碳同位素较重（DST3 为 –24.66‰），单体烃稳定碳同位素也明显重于 A 凹陷原油；原油的物性具中等密度和高含蜡量的特点；原油的成熟度与 A 凹陷和琼海低凸起原油相比是较低的；包裹体以黑色液态烃包裹体为主。综合前人对珠三坳陷烃源岩及其演化规律的研究，认为 WC19–1–2 的油应来自 B 凹陷文昌组烃源岩。

（2）WC19–1 构造南、北似有两个不同的油源注入。

本研究分析的油样位于构造北部的仅 WC19–1–1（1269 ~ 1281m）一个油样，南部仅 WC19–1–2（1701.5 ~ 1712m）资料较完整，现以它们为代表作一对比。

轻烃两类参数对比（图 9–38）两者有明显区别，在 Mango 轻烃参数 P_2 与 ln（N_2/P_3）的关系图（图 9–45）上，它们分别位于两条斜直线上，WC19–1–1（1269 ~ 1281m）的轻烃特征更相似于 A 凹陷原油；两油样的芳香烃参数分布也有些不同，WC19–1–1 油样的 $\sum C_3P$ 和 $\sum C_2BT$ 的相对含量偏高一些；从单体烃稳定碳同位素分布来看（图 9–56），B 凹陷油样一般重于 A 凹陷油样，仅北部 WC19–1–1（1277m）油样的值较轻在 –28‰上下，接近 A 凹陷原油饱和烃单体烃稳定碳同位素值（–30‰），全油稳定碳同位素值也是 WC19–1–1 井较轻为 –27.7‰，接近 A 凹陷全油稳定碳同位素值（WC9–1–1、WC9–1–2 五个原油样的平均值为 –28.87‰），而南部 WC19–1–2 则较重为 –24.66‰；对比原油的成熟度，北部 WC19–1–1 比南部 WC19–1–2 稍偏高一些；从原油物性看北部 WC19–1–1 和 WC19–1–6 两样品点落在 D 区附近，即具有密度大而含蜡量并不高的特点，而南部 WC19–1–2 样品落在 B 区，具中等密度和高含蜡量的特点，WC19–1–1 和 WC19–1–6 井原油没有发生明显的生物降解作用，因此其物性差异不能用蚀变来解释；生物标志化合物方面，WC19–1–1 井 DST1 原油的 C_{30}，4– 甲基甾烷 /C_{29} 甾烷值为 0.37，WC19–1–2 三个测试层位原油该参数值的平均值为 0.68，且 WC19–1–1 井原油中有少量在 WC19–1–2 井原油中未检出的 W、T 双杜松烷类树脂化合物。综上所述，说明除 WC19–1–2 井原油来自 B 凹陷文昌组烃源岩外，还有另一油源岩区对 WC19–1 构造南部有贡献，具体位置有待进一步研究。

3. 琼海低凸起油源

琼海低凸起油源问题是整个珠三坳陷油源的关键问题，A、B 两凹陷那一个是主力油源，以及是否还有其他油源存在都将对珠三坳陷进一步勘探起重要的指导作用，通过上述油—油对比研究，对琼海低凸起有如下认识。

（1）A、B 两凹陷烃源岩对琼海低凸起都有贡献，但 A 凹陷的贡献更大一些。

据地质条件分析，琼海低凸起以东南坡邻接 B 凹陷，同时又有构造脊朝北东向倾伏于 A 凹陷，故有条件接受双向油源（张群英，1998）。从包裹体分布特征及运移期次来看，琼海低凸起构造原油大都有两次主运移期，每次运移期包裹体形态和特征均有区别，与 A、B 凹陷分别向琼海低凸起排烃运移的结果相吻（于晓果，1998）[1]。由图 9–41、图 9–42 琼海低凸起重质原油、轻质原油与 A、B 凹陷典型原油轻烃参数对比来看，除位于琼海低凸起

[1] 于晓果、周雯雯、王春修，1998，珠三坳陷有机包裹体与油源，中国海洋石油公司研究中心，内部报告。

各井最南部的 QH18−1−2 井油样以外，其他油样的各轻烃参数值大都落在 A、B 两凹陷典型油样各轻烃参数值之间，表现出混源的特征。从芳香烃分布特征看，琼海低凸起芳香烃分布具二种模式：密度大于 0.88g/cm³、含腊量小于 10% 的各油样芳香烃分布相似，而密度小于 0.84g/cm³ 的油样则另具一格，其分布与 A 凹陷 WC13−1−1、WC9−2−1 各油样有较大的相似性。琼海低凸起上原油饱和烃中均同时含有 4− 甲基甾烷和“W、T”双杜松烷类树脂化合物，显示出它们是源自两个有效烃源岩层的混源油，用分别源自 A 凹陷恩平组（A）和 B 凹陷文昌组有效烃源岩的典型原油（B）作配比实验，琼海低凸起上大部分原油的 T/HOP 值大于 WC13−1−1 井 DST3 的值，即大于 A:B 约 1:1 的值（图 9−54），进一步证实 A 凹陷对琼海低凸起油源的贡献比 B 凹陷大。全油稳定碳同位素值和饱和烃单体烃稳定碳同位素值分布，显示琼海低凸起上 WC13−1、WC13−2 构造原油的数据值均落在 A、B 两凹陷典型原油样品点之间（图 9−57），但更接近文昌 A 凹陷典型原油的数据值，为琼海低凸起原油是源自 A、B 两凹陷有效烃源岩的混源油，且 A 凹陷的贡献为主提供了有力的佐证。

（2）琼海低凸起上的重质油可能另有油源存在。

琼海低凸起密度大于 0.88g/cm³、含蜡量小于 10% 的重质油样芳香烃化合物组成的分布相似，而与密度小于 0.84g/cm³ 的轻质油样迥然不同（图 9−49）；原油物性参数清楚地将琼海低凸起重质原油与其他类型原油区分开（图 9−35），这些原油并没有发生明显的生物降解作用，其密度的增加是由于胶质和芳香烃含量较高所致（图 9−34、图 9−36），A、B 两凹陷典型原油相混是不可能形成密度比 B 凹陷 WC19−1−2（$\rho \approx 0.85g/cm^3$）更高的原油，因此，琼海低凸起上重质油可能有另一油源的影响。

综上所述，琼海低凸起上油源问题较复杂，其中占低凸起上大部分测试层的轻质油可能是源自 A、B 两凹陷烃源岩的混源油，且以 A 凹陷烃源岩的贡献为主。由低凸起西部 QH18−1 构造开始向东部分重质油则可能有另一烃源岩区的贡献。由于从原油轻组分的成熟度看，A 凹陷、琼海低凸起原油大于 B 凹陷原油，且珠江组储层原油近于或略高于珠海组原油，因此，推测可能有来自 A 凹陷的一期成熟度相对较高的凝析油的注入。

4. 其他油井的油源

1）WC8−3−1 井油源

WC8−3−1 井位于 A 凹陷西北部，现也有认为应属于琼海凹陷的观点（张群英，1999），毗邻琼海低凸起，共有三个测试层位 DST4、DST3、DST2 的油样。从原油物性看，DST4、DST3 的油样属正常黑色原油，密度分别为 0.804g/cm³ 和 0.801g/cm³, 而 DST2 为黄色轻质挥发油，密度为 0.763g/cm³；气油比不高，三层油的甲烷碳同位素值相近，分别为 −42.41‰、−42.88‰和 −42.48‰，气为油型气，和原油轻烃的成熟度相近，属伴生气；原油饱和烃生物标志化合物表明，三个测试层位原油均含有 4− 甲基甾烷和双杜松烷类树脂化合物，但 4− 甲基甾烷含量较低；有机包裹体特征说明 WC8−3−1 与琼海低凸起上其他原油有相似之处（于晓果 ,1998）。上述特征似乎说明 WC8−3−1 井油源与 A、B 凹陷的烃源岩有关，但 WC8−3−1 原油还存在一些较特殊的特征必须予以重视：首先从轻烃参数分布特征来看，WC8−3−1 三个测试层位样品纵向上轻烃组分可能同源，但与 A、B 凹陷典型油样相比，其参数点大部分离散于 A、B 凹陷典型油样之外（图 9−43），表明其轻烃组分不一定都来自 A、B 凹陷；WC8−3−1 井原油的芳香烃分布特征也有独到之处，只是与 A 凹陷原油有较大的相似性（图 9−50）；从饱和烃生物标志化合物来看，WC8−3−1 的 DST2

层原油的 T/HOP 高达 2.1，大于作为 A 凹陷恩平组烃源岩代表的 WC9−1−1（DST1）（图 9−54），这种”例外”暗示存在另一个含“T”较高的油源的可能性；WC8−3−1 的原油稳定碳同位素值较轻为 −29.15‰ ~ −30.37‰。综上所述，WC8−3−1 井原油可能存在另一个油源，但也不能完全排除 A、B 凹陷对之有部分的贡献，尤其是 A 凹陷。

2）YJ32−1−1 井原油的油源

YJ32−1−1 井位于阳江低凸起，南、北分别与阳江凹陷、文昌 A 凹陷毗邻（图 9−30）；原油性质较为特殊，其轻烃组成特征（图 9−44）和芳香烃组成特征（图 9−49）分别明显的不同于 A、B 凹陷原油的特征，特别是芳香烃组成更别具一格（图 9−52）。综上所述，它另具一油源岩区可能是比较合理的解释。

六、结论

（1）A 凹陷油源：WC9−1−1、WC9−2−1、WC14−3−1 油源岩区相同，湖沼相恩平组烃源岩为主要贡献者。A 凹陷有不同源的油、气和“蒸发分馏效应”存在。并可能有一期成熟度相对较高的凝析油的注入。

（2）B 凹陷油源：WC19−1−2 的油来自 B 凹陷文昌组烃源岩。WC19−1 构造南、北似有两个不同的油源注入。

（3）琼海低凸起油源：A、B 两凹陷对琼海低凸起都有贡献，A 凹陷油源的贡献可能更大一些。低凸起较重质油可能另有油源存在。

（4）其他井的油源：珠三坳陷 WC8−3−1 可能存在另一油源，但也不能排除 A 凹陷对之有部分贡献。

YJ32−1−1 井另具一油源岩区可能是比较合理的解释。

第三节　轻烃在塔里木盆地库车坳陷油—油对比中的应用

库车前陆盆地是塔里木盆地迄今为止发现的最大陆相油气富集区。随着库车坳陷不断发现新的大气田，库车前陆盆地成为目前塔里木盆地油气勘探的热点。库车坳陷的原油主要有三种分布形式（以三种不同的地质产状存在）。第一种是坳陷内广泛分布的油气苗（或地表油砂），第二种是部分正常密度和少量高密度的原油（如 YH1、YH5、YH7 井古近系原油和 YM9 白垩系重油等），第三种是凝析油，在地层条件下以凝析气形式存在，它是目前坳陷内主要的原油类型。广泛分布的油气苗（或地表油砂）是与库车坳陷强烈的构造活动而导致的十分发育的断裂构造相关的。原油和凝析油可能有两种成因：一种是原生的，即由烃源岩直接生成的凝析油和正常密度的原油；另一种是后生的，即由于运移、气洗分馏、水洗生物降解等后生作用而形成。库车坳陷存在多种烃源岩类型，成熟度水平跨度大，油藏后期改造作用（尤其是后期大量天然气注入已形成油藏导致的“蒸发分馏”作用）强烈，因此，在研究油气成因时要综合考虑原生成因和次生作用，原油地球化学特征的精细描述，是油气成因研究的基础和前提。

原油样品采自七个构造带（克依构造带、提北构造带、牙哈构造带、英买 7 构造带、羊塔克构造带等）35 口井的六个含油层系，共 80 个。

库车坳陷北部主要为气藏，南部前缘隆起上的主要工业性油气藏以凝析油和轻质油为主，密度一般在 0.75 ~ 0.82g/cm^3 之间，同一油气藏中原油不同组分可能来源并不相同，

所以在进行成因分类时要将轻、重组分的特征加以综合分析，避免出现“盲人摸象”的片面性结论。

一、牙哈断裂构造带主力油气层段原油轻烃组成对比

牙哈断裂构造带是库车含油气系统含油气层段最多的构造带，其东西向油、气藏剖面见图 8–27。共有六套含油层系，即库车康村组（$N_{1-2}k$）、吉迪克组（N_1j）、古近系（E）、白垩系（K）、侏罗系（J）以及前侏罗系潜山。该构造带原油既有正常油（E、K），也有凝析气（N_1j 广泛分布），还有轻质油（潜山中）。为了详细解剖该构造，在每一个局部构造、每一个层位进行了系统的取样分析，共分析 32 个原油样品，其中 3 个样品轻组分损失较大，不宜用于对比研究。西边 YH1（E）、YH102（E）为油田，向东至 YH5 转变为具黑油圈的气—凝析油田，再向东 YH2、YH3、YH6 井则均为纯的气—凝析油田。牙哈构造带东端天然气侵作用比西端强烈，YH5、YH2、YH3、YH6 等各凝析油均为受气侵影响发生“蒸发分馏”作用后的残余油，而不是原油因热裂解而形成过成熟的凝析油（见第八章实例 5）。

图 9–60 是牙哈断裂构造带 9 口井 5 个层位 29 个油样的 Mango 参数分类图，由图可见牙哈断裂构造带原油与轮南、塔中地区海相原油明显不同，它是以陆相油为主，但 YH5 井的油样位于陆相油与海相油之间值得注意做进一步研究。

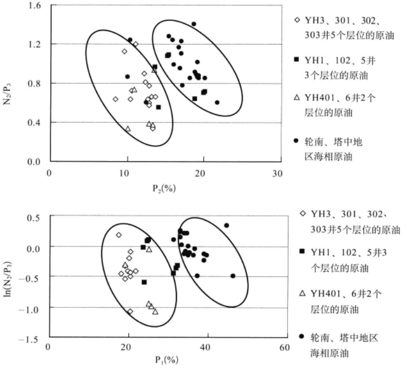


图 9–60　牙哈断裂构造带 9 口井 5 个层位 29 个油样的 Mango 参数分类图

图 9–60 至图 9–70 引自王培荣等（2000）❶

❶ 王培荣、张俊等，2000，塔里木盆地轮台断隆带油源与成藏研究，“九五”国家重点科技攻关（99–111）的三级子课题，内部报告。

新近系吉迪克组（N_1j）和古近系是该构造带的主力油气层段。现从纵、横向分别加以分析讨论。

Halpern（1995）提出有 8 个 C_7 的比值（表 9–3）可以用在星状图中来评价相关原油的油藏蚀变过程，其中的 7 个比值将 1,1– 二甲基环戊烷（X）用作分母，这个化合物被 Halpern 称之为最能抵御生物降解的 C_7 烃类。由于在水中轻质芳香烃与饱和烃相比具有更强的溶解性，虽然蒸发分馏、热裂解以及 TSR 可以使原油富集轻质芳香烃，水洗作用却是可以让原油损失这些化合物的唯一的一个主要过程，甲苯与 1,1–DMCP（TRI）比值的△溶解度最高达 496ppm，因此就可用来判识可能发生在明显生物降解作用之中或之前的水洗作用。正庚烷、甲基己烷和二甲基环戊烷与 1,1– 二甲基环戊烷（1,1–DMCP）的比值提供了六个受不同程度生物降解影响的参数（TR2—TR7），TR8 是甲基己烷与二甲基戊烷之间的比值，它似乎是最不受微生物活动影响的参数。TR6 可以用来测定蒸发分馏作用，这是因为这一比值中的化合物沸点差别较大为 11.7℃，并受溶解度差异的影响较小，以及对生物降解作用不甚敏感。这 8 个比值可使用极坐标绘制在 C_7 描述原油蚀变的星状图上。

表 9–3　Halpern（1995）提出的用于星状图的 8 个比值表

名称	比值	△ BP（℃）	△溶解度（ppm）	油藏蚀变过程
TR1	甲苯 /X	22.8	496	水洗
TR2	正庚烷 /X	10.6	−21.8	生物降解
TR3	3– 甲基己烷 /X	4.0	−21.4	生物降解
TR4	2– 甲基己烷 /X	2.2	−21.5	生物降解
TR5	P_3/X	(3.2)	(−21.4)	生物降解
TR6	1– 顺 –2– 二甲基环戊烷 /X	11.7	−11.0	生物降解、蒸发
TR7	1– 反 –2– 二甲基环戊烷 /X	3.0	−4.0	生物降解
TR8	P_2/P_3	(6)	(−2.4)	

注：X = 1,1– 二甲基环戊烷，沸点：87.8℃，溶解度：24ppm；P_2 = 2– 甲基己烷 +3– 甲基己烷，沸点：91℃，溶解度：2.6ppm；P_3 = 2,2– 二甲基戊烷 +2,3– 二甲基戊烷 +2,4– 二甲基戊烷 +3,3– 二甲基戊烷 +3– 乙基戊烷，沸点：85℃，溶解度：5ppm；△ BP = 分子的沸点 – 分母的沸点；△溶解度 = 分子在蒸馏水中的溶解度 – 分母在蒸馏水中的溶解度；圆括号中的数值为混合物的平均值。

图 9–61a 是利用八个轻烃比值参数绘制的四口井（YH6、YH3、YH301、YH7）古近系第二砂岩段（以 $E_Ⅱ$ 表示）的星状对比图，图 9–61b 是吉迪克组第一砂岩段（以 $N_1j_Ⅰ$ 表示）的轻烃星状对比图。从两图中可以看出，除 YH5（$N_1j_Ⅰ$）的分布与众不同外，其他七个样品 TR1—TR8 的分布是相似的。将上述 $E_Ⅱ$ 和 $N_1j_Ⅰ$ 的八个样品放入 Mango 的轻烃分类图中（图 9–62），图中斜线的右方代表原油成油母质水生生物增加的方向。同样，除了 YH5（$N_1j_Ⅰ$）远离斜线外，其他样品点基本上位于斜线的左右，可以归为一类。从图 9–60、图 9–61 的轻烃对比和分类图中可以看到，牙哈构造带的吉迪克组和古近系的主力油层段的油气来源除 YH5 N_1j 外，其他构造总体上可能具有相似的的来源，也就是说，YH5 N_1j 油藏中有其他不同源的油气注入。

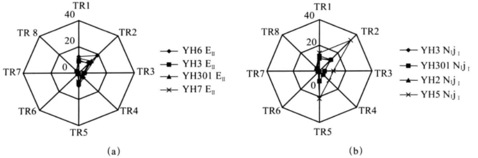


图 9−61　牙哈古近系第二砂岩段（E_{II}）(a) 与吉迪克组第一砂岩段（N_1j_I）(b) 轻烃对比星状图

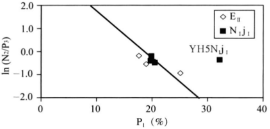


图 9−62　ln（N_2/P_3）与 P_1 的关系图

牙哈 301 井垂向上含油层系较多，对康村组（$N_{1-2}k$）、吉迪克组（N_1j_I）、古近系（E_{II}）和白垩系油藏原油进行了取样分析。从图 9−63a 的轻烃参数星状对比图中可以看出，不同层段各参数变化小，分布特征相似。从 Mango 参数轻烃分类图图 9−63b 上我们也可以见到五个层位的原油样品几乎位于一条直线上。由此可见，牙哈 301 井从新近系康村组至白垩系油气藏中原油可能来源基本相同。

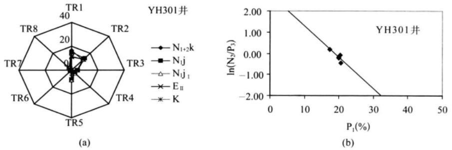


图 9−63　牙哈 301 井垂向上各储层中原油轻烃参数对比图（a）和 Mango 参数轻烃分类图（b）

二、牙哈断裂构造带不同局部构造轻烃组成的差异

从上面的牙哈构造带主力油气层段的对比中发现 YH5 井 N_1j 上砂岩段原油比较特别，来源不一样，那它是海相油还是不同类型的陆相油呢？下面将结合其他构造的陆相油和塔中、塔北等地区的部分海相油进行综合分析。

图 9−64a—e 分别为羊塔克、喀拉玉尔滚构造原油，英买 7 号构造原油，牙哈 7、牙

哈 5 井原油，提尔根原油，塔北、塔中海相油的轻烃参数星状对比图。对比这几张图，可以见到四种不同的分布模式，一种是以海相油为代表的分布模式，主要表现为 TR2 参数值大，明显突出。第二种是以英买 7 号构造带原油为代表，它与海相油比较相似，表明二者在母质类型或烃源岩沉积环境上有某种程度的相似性，但 TR2 值不如海相油的高。第三种分布模式是以提尔根原油为代表，其特征是 TR1 参数值较高，TR2 次之。第四种模式是以羊塔、玉东构造带原油为代表，表现为 TR1、TR2 两参数值均较高，且处于均势。很有趣的是，这四种模式代表了不同的原油类型（海相油、陆相油），并与不同的构造带相对应。这说明四个构造带的原油成因可能是不一样的，至少轻质组分是如此。

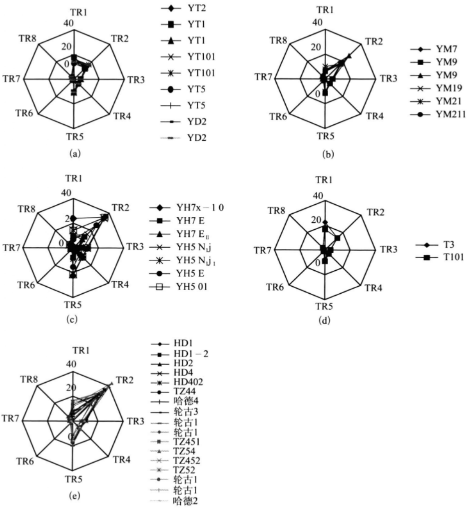


图 9-64　羊塔克、玉东构造（a），喀拉玉尔滚构造、英买 7 号构造（b），牙哈 5、牙哈 7 井（c），提尔根（d），塔北、塔中海相油（e）的轻烃星状对比图

将牙哈断裂构造带的原油按从西向东的方向分三组绘制星状对比图，它们分别是牙哈 1 号构造（图 9-65），牙哈 5、牙哈 7 号构造（图 9-66），牙哈 2、牙哈 3、牙哈 4、牙

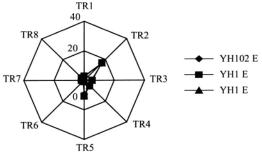


图 9–65　牙哈 1 号构造轻烃对比图

哈 6 号构造（图 9–67）。将这三张图与上述的四种分布模式对比发现，牙哈 1 号构造原油的分布同与之相邻的英买 7 号构造带原油比较相似，说明二者可能具有相似的油气来源。而 YH5、YH7 号构造中的 YH5（O）、YH5（E）、YH5（N_1j_{I}）以及 YH7X–1（O）与海相油（图 9–64e）具有十分相似的分布，这说明牙哈地区不仅潜山构造油气藏有海相油的输入，在上部的古近系和吉迪克组中可能也有海相油的混入。而其余构造［YH2—YH4 以及 YH7（E）］中的原油，其分布特征介于提尔根与英买 7 号构造之间，与羊塔、玉东构造分布特征较相似。因此，仅从轻烃特征上看，牙哈构造带原油的来源可能是多样性的，既有海相油的贡献，也有不同的陆相油气的供给。

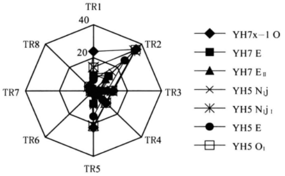


图 9–66　牙哈 5–7 号构造轻烃对比

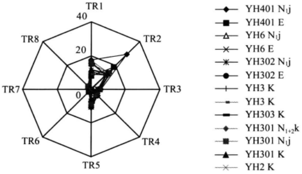


图 9–67　牙哈东部构造轻烃对比图

从 Mango 参数 P_1 与 ln（N_2/P_3）的轻烃分类图上（图 9–68）也有类似的分布特征。海相油分布于右边的斜线，而 YH5（O、E、N_1j_{I}）和 YH7X–1、YH303（O）原油则位于海相油与英买构造原油之间。YH1（E）、YH102（E）井原油则与英买构造样品群基本处于相似的区间。但其他牙哈样品则较散乱地分布于左边斜线的左右。这种分布特征反映了牙哈

构造东西端，尤其 YH1、YH5 构造油气来源可能存在差异。另外，我们知道，图中 P_1 增大的方向，代表了母源中水生生物的增加方向。因此，英买 7 号构造原油是以水生生物较为丰富的烃源岩即可能为三叠系湖相泥岩所生。而 YH1、YH102 邻近英买 7 号构造，可能也有这种类型的原油注入，但同时有其他类型的原油（如煤系地层所生原油）的注入的影响。YH5、YH7X－1 则明显有海相油的注入，这与前面的星图对比结论是完全一致的。

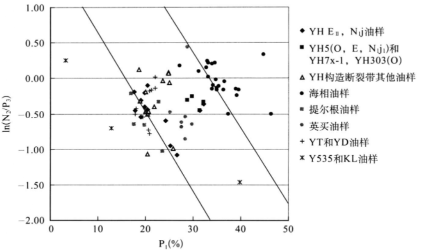


图 9－68　Mango 轻烃参数 P_1—ln（N_2/P_3）分类图

牙哈 5 井古近系和新近系中海相油的注入可能是断层的后期活动所致。牙哈断裂带的油气分布受牙哈大断裂的控制，牙哈大断裂有三个主要活动期。海西—印支期，断开三叠系以下地层，为逆断层；印支—燕山期，断至侏罗、三叠系，为逆断层；第三次是燕山中晚期—喜马拉雅期，该期活动断裂性质转变为正断层，正断层向下切割侏罗系底即潜山油藏，向上可断到康村组，这种张性断裂的活动必会导致下部油藏中的油气向上运移。

东西端油气差异是否来自后生蚀变作用（图 8－28），牙哈构造带东端天然气比西端注入要多，可能暗示两端油气来源的差异或者存在不同程度的蒸发分馏作用。

综上所述，牙哈构造带油气轻烃性质是比较复杂的。下古生界潜山油气藏以及牙哈 5 井古近系和新近系中均有海相油的混入。西端 1 号构造与中、东部构造原油的来源存在差异，YH1 井原油与英买构造上的原油轻烃特征比较相似，可能具有相似的来源。

三、轮台断隆带原油的轻烃分类

轻烃组分中不同类型的 C_7 化合物往往有着不同母质来源的讯息。芳香烃组分（甲苯）更多地来自腐殖型有机质，而煤成油中环烷烃比较高。链烷烃在腐泥型烃源岩中比较丰富。因此，环烷烃、链烷烃和芳香烃含量构成族组成三角图可以对凝析油和原油进行成因分类。图 9－69 为 C_7 的甲苯、环烷烃、链烷烃的族组成三角图。从图中可见，塔中、哈德逊等地区的海相油具有低芳香烃（<20%）、低 $MCYC_6$（<35%）的特征。不同构造带中，C_7 链烷烃的百分含量分别为提尔根（32.2%）< 羊塔克和玉东（41.13%）< 英买（50.78%）< 海相油（57.94%）。各构造带样品点分布相对集中，区分明显，反映它们可能各有不同类型的

母源。牙哈构造带 C_7 链烷烃平均值为 42.55%，但值得注意的是，其分布范围却从 32.34%（YH301，$N_{1-2}k$）至 57.89%（YH5，O）。具体而言，YH2 井及以东的样品 C_7 链烷烃含量较低，平均值为 39.82%，YH7X−1 井及其以西的样品含量相对较高，平均达 47.73%，反映了牙哈构造带不同构造部位可能具有不同的油气来源。而且西端更多的可能来自水生生物的母源物质，中东端则更多地来自腐殖型有机质。我们知道，牙哈构造带位于拜城和阳霞两个生油凹陷的中部，左右逢源，南面的海相油沿风化壳或断裂等通道运移进入构造带的可能性也存在，因此，各种轻烃参数和组成上反映出该构造带原油表现为混源油的特征。

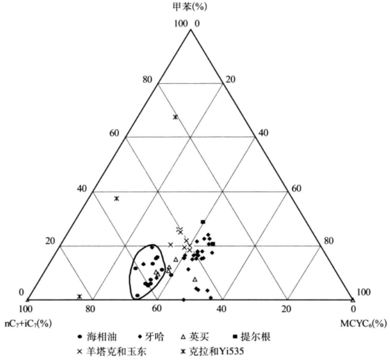


图 9−69　C_7 的甲苯、环烷烃、链烷烃族组成三角图

C_7 轻烃中正庚烷（nC_7）主要来自藻类和细菌类脂，甲基环己烷（MCC_6）主要来自高等植物木质素和纤维素，二甲基环戊烷（$DMCC_5$）主要来自水生生物的蛋白质，用这些化合物组成的具有生源意义的参数进行原油的分类研究。图 9−70 为甲基环己烷 / 二甲基环戊烷的比值（$MCYC_6/DMCYC_5$）与正庚烷 / 甲基环己烷的比值（$nC_7/MCYC_6$）的关系图。海相油表现为较丰富的 $DMCYC_5$ 和 nC_7，而陆相油则相对较低。图中总体上两类原油各自分布在一个范围内，区分明显。牙哈构造带的 YH5（O）、YH5（E）、YH5（N_1j）和 YH7X−1（O）原油样品则落在海相油范围内，或海、陆相油之间，表明其存在海相油的特征（或有海相油的注入）。陆相油分布区域内，靠近阳霞凹陷东部的提北构造带的凝析油样，其 $MCYC_6/DMCYC_5$ 比值最高，分布在 4.09 ~ 6.94 之间，平均值为 5.91。而西部拜城凹陷以南的羊塔克和喀拉玉尔滚构造带的凝析油其 $MCYC_6/DMCYC_5$ 值明显要低，为 2.47 ~ 5.19, 平均 3.51。英买 7 号构造平均值为 3.63。这反映了它们原始母质来源的不同。同样可以注意到牙哈构造带样品比较分散。从图中不同的参数值反映的母源信息可以说明，

英买 7 号构造带可能为湖相泥岩生成的油，而提 3 井可能为煤系烃源岩生成的油，牙哈、羊塔克、玉东可能为混源油抑或为煤系泥岩的产物。

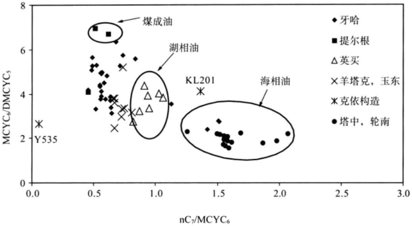


图 9-70　甲基环己烷 / 二甲基环戊烷与正庚烷 / 甲基环己烷比值关系图

甲基环己烷指数（MCH）是一个极好区分不同沉积境，尤其是母质类型的轻烃指标（详见第七章第一节）。张敏（1997）通过分析 233 个塔里木盆地原油样品的轻烃，提出了塔里木盆地不同类型原油的 MCH 分布范围，即海相油 15% ~ 35%，湖相油（I）35% ~ 50%、湖相油（II）50% ~ 65%，煤成油大于 65%。本研究的 7 个海相油和 61 个库车含油系统不同构造带原油，很明显，所有的海相油 MCH 均小于 40，平均值为 34（7 个样品），YH5（E）、YH5（O）、YH5（N_1j_1）和 YH7X-1（O）四个样品平均值为 38，这与前面分析的该地区有海相油的输入是一致的。陆相油 MCH 值最低的是英买 7 号构造带，平均值 46（6）。从英买 7 向东西两端的构造，MCH 均有逐渐增大之趋势，尤其是从牙哈至提尔根更是如此。羊塔克和玉东构造 MCH 值相当，平均值分别为 52（7）、51（2），低于东部构造带。YN2、Yi535 和塔克拉克油苗 MCH 值较高，分别为 63（2）、73、81，这是煤成油的特征。

四、小结

（1）轻烃是凝析油和轻质油的重要组成部分，轻烃的成因分类在库车含油气系统原油的来源研究中具有重要意义。

（2）轮台断隆带存在有海相油，它不仅存在于前侏罗系潜山构造上，而且后期断裂的活动导致海相油气运移到上部油气藏中。

（3）牙哈构造带原油轻烃性质变化大，存在东西差异。西端 1 号构造以湖相油为主，5、7 号构造有海相油注入，而中、东部构造原油则表现为混源油。

（4）依 535、提 3 和塔克拉克油苗为煤成油，英买 7 号构造、克拉 201 为湖相油，其他构造上的原油则多为混源油，其中羊塔克和玉东 2 以湖相油为主，混有部分来自煤系地层的重质组分。

（5）在地质分布上，煤成油（依 535、提 3 和塔克拉克油苗）分布于库车坳陷的东西两端，湖相油（英买 7、克拉 201）分布于坳陷的中部，其他的混源油分布于二者之间。

第四节　准噶尔盆地南缘原油 C_5—C_{13} 轻馏分的油源研究[❶]

一、样品、原油轻馏分 C_5—C_{13} 色谱分析的实验条件和质量

1. 样品

已分析南缘卡因迪克、西湖、独山子、安集海、霍尔果斯、吐谷鲁、呼图壁、昌吉、古牧地、玛纳斯原油样品共 22 个，详见表 9-4。

表 9-4　原油 C_5—C_{13} 轻馏分色谱分析样品表

地区	井号	深度（m）	层位	样品描述
卡因迪克	卡 6	3257.8 ~ 3260.2	$E_{2-3}a$	黑色原油
卡因迪克	卡 6	3956 ~ 3980	K_1tg	棕黑色原油
西湖	高泉 1	4975 ~ 5002	$E_{2-3}a$	棕黑色原油
西湖	西参 2	3595.5 ~ 3601.5	N_1t	棕黑色原油
西湖	西参 2	3644.5 ~ 3655.5	N_1s	—
独山子	独 2	1686.0 ~ 1689.0	N_1s	棕色轻质油
独山子	独 68	933 ~ 995.73	N_1s	棕黑色原油
安集海	安 5	3064.0 ~ 3082.0	$E_{1-2}z$	棕黑色原油
霍尔果斯	霍 10	3064.0 ~ 3067.0	$E_{1-2}z$	棕黑色原油
霍尔果斯	霍 10	3159.0 ~ 3170.0	$E_{1-2}z$	棕黑色原油
霍尔果斯	霍 002	3097 ~ 3110	$E_{1-2}z$	黑色稠油
霍尔果斯	霍 002	4050 ~ 4057	K_2d	棕褐色原油
霍尔果斯	霍浅 1	644.0 ~ 645.0	N_1t	棕黑色原油
吐谷鲁	吐谷 1	1840 ~ 1855	$E_{2-3}a$	棕褐色原油
吐谷鲁	吐谷 2	1507.5 ~ 1570	$E_{2-3}a$	棕褐色原油
呼图壁	呼 2	3561.5 ~ 3575.0	E_2z	浅黄色凝析油
呼图壁	呼 2	3594 ~ 3614	$E_{1-2}z$	—
呼图壁	呼 2002	3536 ~ 3571.5	$E_{1-2}z$	—
呼图壁	呼 2004		$E_{1-2}z$	—
昌吉	昌 1	3375.8 ~ 3409.6	J_2x	棕黑色原油
古牧地	牧 5	1300 ~ 1700	J_1s	棕色原油
玛纳斯	玛纳 1	2414 ~ 2446	$E_{1-2}z$	

❶ 陈建平，赵喆，梁狄刚，王培荣，王汇彤等，2008，准噶尔盆地多烃源资源潜力及成藏地球化学研究，中国石油天然气有限公司科学研究与技术开发项目，合同编号：06-01A-01-02，内部报告。

2. 原油轻馏分 C_5—C_{13} 色谱分析的实验条件和质量

原油轻馏分 C_5—C_{13} 色谱分析的实验条件与 Wang Peirong 等（2007）、朱翠山等（2007）报导相同，卡 6 井 3956 ~ 3980m（K_1tg）原油样中 C_5—C_{13} 轻馏分的色谱分析见图 9–71。

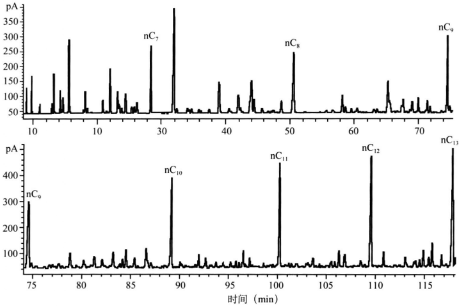


图 9–71 卡 6 井 3956 ~ 3980m（k_1tg）原油样中 C_5—C_{13} 轻馏分的色谱分析图

本研究原油样品色谱分离度和分析结果在 nC_4—nC_{13} 馏分段，色谱分离峰数最小值为 207 个，色谱分离峰数最大值为 233 个，平均为 221.8 个。用内标法定量后，在 nC_4—nC_{13} 馏分段，每个油样作族组成定性的峰面积≥总峰面积的 95%。定量峰总重最小的霍浅 1 井，nC_4—nC_{13} 轻馏分段占全油重量的约 5%。而定量峰总重最大的呼 2 井凝析油则占约 98%，平均约占全油重量的 50%，虽然用一种内标对所有的化合物进行定量是不准的，属半定量性质，但尚有一定的参考价值，故轻馏分 nC_4—nC_{13} 段具不可勿视的代表性。

二、取得的进展或认识

1. 本研究南缘油样中存在“蒸发分馏效应”

推测南缘不少油样曾遭“蒸发分馏”的影响，暗示本区存在的深部地层烃源岩生成的气和（或）轻质烃的贡献不可勿视（详见第八章第一节实例 3）。

2. 卡因迪克原油 C_6—C_{13} 轻馏分的地球化学特征

本研究分析卡 6 井的两个油样，3257.8 ~ 3260.2m（$E_{2-3}a$）和 3956 ~ 3980m（K_1tg），原油具有相似的 C_6—C_{13} 轻馏分族组成百分含量和族组成比值 A/P、N/I、I/P 的分布特征见图 9–72，轻馏分的主体部分可能来源于相同的烃源岩或相同水体盐度的烃源岩。

其中卡 6 井 3956 ~ 3980m（K_1tg）油样中分子量较重的生物标志化合物具典型的侏罗系烃源岩特征（陈建平 ,2008），C_6—C_{13} 轻馏分的特征支持这个观点，它们与吐哈、焉耆盆地煤系地层典型油样有较相似的 C_6—C_{13} 轻馏分的族组成百分含量和族组成比值（图 9–73），且卡 6 井油样有偏高的 K 值，与吐哈等煤系地层油样相似，故推测它们的 C_6—C_{13} 轻馏分部分可能也主要来自侏罗系煤系地层或相同水体盐度烃源岩的贡献。

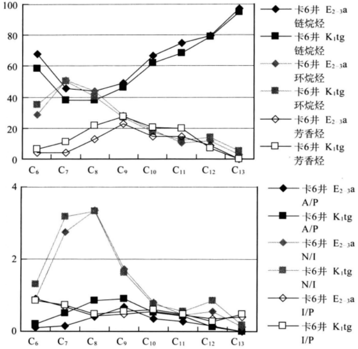


图 9—72　卡 6 井两油样 C_6—C_{13} 轻馏分族组成百分含量和族组成比值 A/P、N/I、I/P 的分布特征

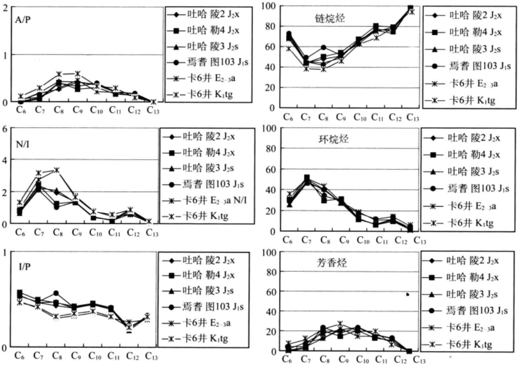


图 9—73　卡 6 井两个油样与吐哈、焉耆盆地油样的 C_6—C_{13} 轻馏分对比图

选用 12 个油区的 194 个油样，按地质背景资料和伽马蜡烷比值[γ－蜡烷 /$C_{31}H$(S+R)]进行分类，将油样的烃源岩沉积环境分为盐湖、淡—微咸水、半咸—咸水（王培荣等，2007a，2007b）。空心及"+"为淡—微咸水的油样，卡 6 井 K_1tg 油样 N/I 值为 3.16，I/P 为 0.72，样品点落在图 9–74 的淡—微咸水区，与源自侏罗系烃源岩无矛盾。

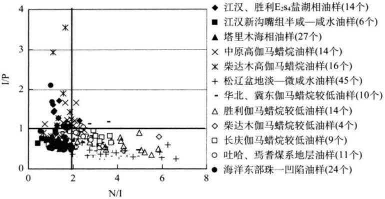


图 9–74　12 个油区 194 个烃源岩具不同水体盐度油样的 I/P 与 N/I 关系图（图版引自王培荣等，2007a,b）

图 9–75 卡 6 井 K_1tgC_7 族组成分布曲线与代表淡—微咸水的分布曲线相符，又一次提供了与它可能源自侏罗系烃源岩无矛盾的信息。综上推测卡 6 井 K_1tg 的 C_6—C_{13} 主要源自侏罗系烃源岩的认识是有一定依据的。但卡 6 井两个油样是有所区别的，尤其是 C_7 芳香烃百分含量差别很大，$E_{2-3}a$ 油样为 3.91%，K_1tg 油样则高出约 3 倍达 11.25%，其 K、甲苯 / nC_7 值分别为 1.24、1.27 和 0.15、0.51。

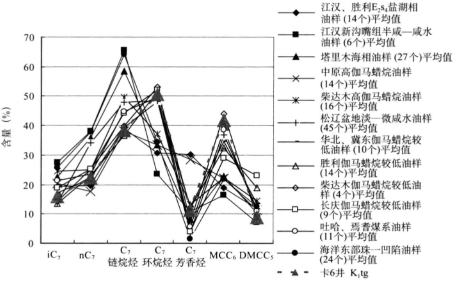


图 9–75　12 个油区 194 个烃源岩具不同水体盐度的油样和卡 6 井 K_1tg 的 C_7 族组成分布图（图版引自王培荣等，2007a, b）

总之，卡 6 井两油样 C_6—C_{13} 轻馏分的主体有一定的相似性，烃源岩沉积水体盐度为淡—微咸水，以腐殖型为主，K_1tg 油样的 C_6—C_{13} 轻馏分分析数据与源自侏罗系烃源岩的推测无矛盾，$E_{2-3}a$ 油样则尚可能有腐泥型油样的混入。

3. 独山子原油 C_6—C_{13} 轻馏分的地球化学特征

本研究分析了独 2 井 1686.0 ~ 1689.0m（N_1s）和独 68 井 933 ~ 995.73m（N_1s）两个油样，它们的轻馏分色谱图如图 9–76 所示。值得注意的是独 2 井油样，其轻馏分自 nC_9 及其后的丰度明显偏低，说明已遭生物降解，GC/MS 分析结果证实大于 C_9 的正构烷烃已消耗殆尽，饱和烃馏分中以 ≤ C_{20} 的异戊间二烯烷烃和烷基环己烷系列为主，但它的密度仍较低为 0.8368g/cm³, 棕色轻质油，由其轻馏分色谱图尚可见到 nC_5、nC_6、nC_7、nC_8 的丰度仍较高，比 nC_9、nC_{10}…高得多，为此怀疑独 2 井 1686.0 ~ 1689.0m 原油在遭生物降解后有轻质油的二次注入，诚然也不能完全排除存在优先消耗 ≥ nC_9 不常见细菌的可能性，这些都需有更多的依据来证实。

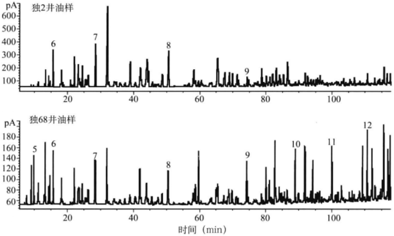


图 9–76　独 2 井 1686.0 ~ 1689.0m（N_1s）和独 68 井 933 ~ 995.73m（N_1s）的轻馏分色谱图
图中数字为正构烷烃碳数

独 68 井油样埋深较浅，但其轻馏分无生物降解的迹象，具 $3MC_6$、$2MC_7$、$TMCYC_6$ 丰度高，mx < px 的特征，N/I 为 1.91，小于 2，其 C_6—C_{13} 轻馏分烃源岩沉积水体盐度为半咸—咸，甲基环己烷指数为 45.35，小于 50，偏腐泥型。

小结：独 2 井 1686.0 ~ 1689.0m 原油在遭生物降解后可能有轻质油的二次注入，独 68 井油样烃源岩沉积水体盐度为半咸—咸，偏腐泥型。

4. 霍尔果斯、安集海原油 C_6—C_{13} 轻馏分的地球化学特征

本研究分析霍 10 井 3064.0 ~ 3067.0m、3159.0 ~ 3170.0m（$E_{1-2}z$）两个油样、霍 002 井 3097 ~ 3110m（$E_{1-2}z$）、4050 ~ 4057m（K_2d）两个油样，霍浅 1 井 1644.0 ~ 645.0m（N_1t）和安 5 井 3064.0 ~ 3082.0m（$E_{1-2}z$）共六个油样的轻馏分，其中除安 5 井和霍 10 井 3159.0 ~ 3170.0m 的甲苯 /nC_7 值均为 0.42 外，其他四个油样甲苯 /nC_7 值均大于 0.94，C_7 芳香烃百分含量较高为 17.4 ~ 34.64，说明它们可能均已遭气侵分馏的影响。安集海安 5 井油样与霍尔果斯未遭气侵分馏影响的霍 10 井 3159.0 ~ 3170.0m 油样相比，在删除信号弱的 C_6、C_7、C_8 点后，两油样轻馏分的族组成百分含量和族组成比值的分布近似（图

9–77)。六个油样 C_7 的 N/I 值分布在 2.7 ~ 9.63，均大于 2，推测其 C_6—C_{13} 轻馏分烃源岩的沉积水体盐度为淡—微咸，其甲基环己烷指数均大于 50，仅霍 10 井 3159.0 ~ 3170.0m 油样为 49.63 接近 50，故以腐殖型为主，考虑到霍 002 井 4050 ~ 4057m 油样储层为 K_2d，有受更深处烃源岩生成的气发生气侵分馏的影响，则这些油样的轻馏分中也有更深处烃源岩生成的轻馏分混入的可能性。

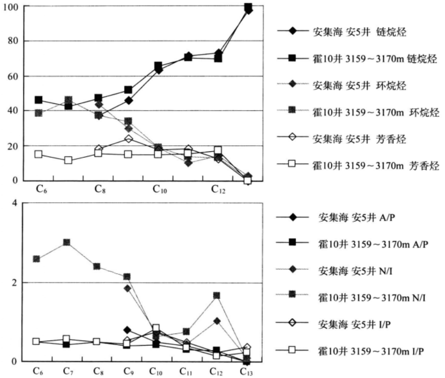


图 9–77　安 5 井与霍 10 井 3159.0 ~ 3170.0m 油样的族组成百分含量和族组成比值的对比图

小结：安 5 井与霍 10 井 3159.0 ~ 3170.0m 油样的 C_6—C_{13} 轻馏分有相似性。霍 10 井 3064.0 ~ 3067.0m（$E_{1-2}z$）、霍 002 井 3097 ~ 3110m（$E_{1-2}z$）、4050 ~ 4057m（K_2d）和霍浅 1 井 644.0 ~ 645.0m（N_1t）共四个油样已遭气侵分馏的影响，这些油样的轻馏分中有比白垩系更深处烃源岩生成的轻馏分混入的可能性。六个油样 C_6—C_{13} 轻馏分的烃源岩沉积水体盐度均为淡—微咸，以腐殖型为主。

5. 吐谷鲁原油 C_6—C_{13} 轻馏分的地球化学特征

本研究分析了吐谷 1 井 1840 ~ 1855m（$E_{2-3}a$）和吐谷 2 井 1507.5 ~ 1570m（$E_{2-3}a$）两个油样的轻馏分，它们是本研究分析南缘油样中，甲苯 /nC_7 值最高的，达 4.16 ~ 4.96，这是两个已遭相对较强烈“蒸发分馏”的残留油。图 9–78 是吐谷鲁两个油样与霍 10 井 3159 ~ 3170m 油样的 C_6—C_{13} 轻馏分族组成百分含量和族组成比值的对比图，由图可见，吐谷鲁两个油样有相似的 C_6—C_{13} 族组成百分含量和族组成比值，若考虑这两个油样蒸发分馏引起芳香烃升高，链烷烃下降，而环烷烃相对变动较小的影响，则它们与霍 10 井 3159 ~ 3170m 油样的 C_6—C_{13} 轻馏分可能有一定的相似性。

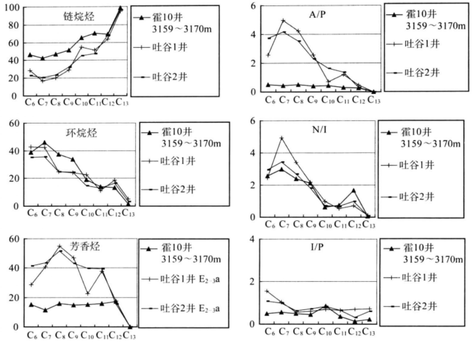


图 9–78　吐谷鲁两个油样与霍 10 井 3159 ～ 3170m 油样轻馏分族组成百分含量和族组成比值的对比图

6. 呼图壁原油 C_6—C_{13} 轻馏分的地球化学特征

本研究分析了呼 2 井 3561.5 ～ 3575.0m 和 3594 ～ 3614m 深度不同的两个油样和呼 2002 井 3536 ～ 3571.5m ($E_{1-2}z$)、呼 2004 井（$E_{1-2}z$）共 4 个油样，它们的甲苯 /nC_7 值均很高，为 1.29 ～ 2.03，由图 9–79 可见，呼图壁油区 4 个油样，它们的 C_6—C_{13} 轻馏分的族组成百分含量和族组成比值具相似性，说明它们的 C_6—C_{13} 轻馏分有同源的可能性，它们的 C_6—C_{13} 轻馏分烃源岩沉积水体盐度均为淡—微咸，以腐殖型为主。

7. 西湖地区原油轻馏分的地球化学特征

西湖地区分析了高泉 1 井 4975 ～ 5002m ($E_{2-3}a$)、西参 2 井 3595.5 ～ 3601.5m（N_1t）和西参 2 井 3644.5 ～ 3655.5m (N_1s) 三个油样，它们的 C_6—C_{13} 轻馏分的族组成百分含量和族组成比值分布具相似性（图 9–80），但又有所区别。西参 2 井 3595.5 ～ 3601.5m（N_1t）密度 0.8107g/cm³ 油样的芳香烃百分含量为 2.77，比较深的 3644.5 ～ 3655.5m (N_1s) 密度 0.7865g/cm³ 油样 10.44 低约 4 倍，且 K 值也有差别，分别为 1.21 和 1.16，因此三者 C_6—C_{13} 轻馏分主体的烃源岩沉积水体盐度均为淡—微咸，以腐殖型为主，但尚有混源的可能性存在。

8. 古牧地、昌吉和玛纳斯地区原油轻馏分的地球化学特征

本研究尚分析了牧 5 井 1300 ～ 1700m (J_1s)、昌 1 井 3375.8 ～ 3409.6m (J_2x) 和玛纳 1 井 2414 ～ 2446m ($E_{1-2}z$) 三个油样的 C_6—C_{13} 轻馏分，其中牧 5 井与卡 6 井 $E_{2-3}a$ 油样的 C_6—C_{13} 轻馏分族组成百分含量和比值的对比见图 9–81，具一定的相似性。三个油样 C_7 的 N/I 值分别为 2.35、4.14 和 3.77，均大于 2，其生成原油 C_6—C_{13} 轻馏分的烃源岩沉积水体盐度应为淡—微咸，甲基环己烷指数均大于 50，以腐殖型为主。玛纳 1 井 2414 ～ 2446m（$E_{1-2}z$）油样的甲苯 /nC_7 值为 1.93，推测有气侵分馏的影响。

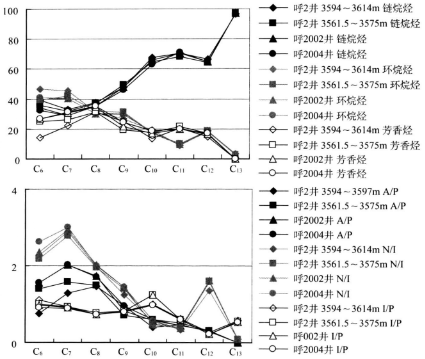


图 9–79 呼图壁油区四个油样的轻馏分族组成百分含量和族组成比值分布图

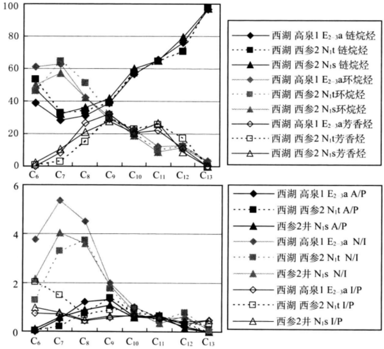


图 9–80 西湖地区三个油样轻馏分的族组成百分含量和族组成比值的分布图

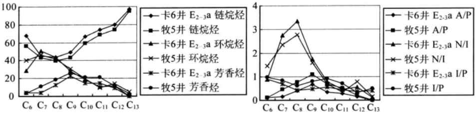


图 9–81 牧 5 井与卡 6 井 $E_{2-3}a$ 油样 C_6—C_{13} 轻馏分的族组成百分含量和比值的对比图

三、小结

（1）吐谷鲁、霍尔果斯、呼图壁、齐古、玛纳斯半数油样的甲苯 /nC_7 值≥ 0.94，推测南缘不少油样曾遭“蒸发分馏”的影响，暗示本区存在的深部地层烃源岩生成的气和（或）轻质烃的贡献不可勿视。

（2）本研究全部南缘 22 个油样的部分 C_7 参数见表 9–5，C_7 族组成分布见图 9–82，N/I 与甲基环己烷指数的关系见图 9–83，南缘油样 C_6—C_{13} 轻馏分主体的烃源岩沉积水体盐度为淡—微咸，以腐殖型为主，仅独 68 井、卡 6 井 $E_{2-3}a$、牧 5 井和霍 10 井 3156m 的 C_6—C_{13} 轻馏分为（或混有）源自半咸—咸水，具腐泥为主（或较多）的烃源岩。

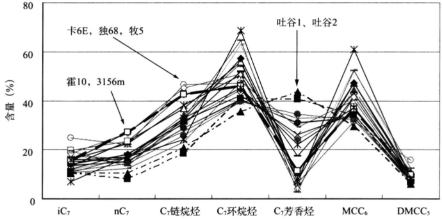


图 9–82 22 个油样的 C_7 族组成分布图

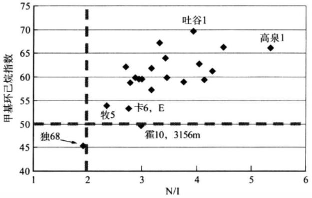


图 9–83 N/I 与甲基环己烷指数的关系见图

表 9–5　南缘 22 个油样的部分 C_7 参数表

油样	原油密度 (g/cm³)	H	I	K_1	K_2	iC_7 (%)	nC_7 (%)	C_7 链烷烃	C_7 环烷烃	C_7 芳香烃	MCC_6 (%)	$DMCC_5$ (%)	$MCC_6/DMCC_5$	nC_7/MCC_6	甲苯 / nC_7	N/I	I/P	N/P	甲基环己烷指数	环己烷指数
卡 6 井 3257.8 ~ 3260.2mE_{2-3}a	0.8349	26.64	2.00	1.24	0.32	18.44	26.90	45.34	50.75	3.91	41.40	9.35	4.43	0.65	0.15	2.75	0.69	1.89	53.32	29.86
卡 6 井 3956 ~ 3980mK_1tg	0.8282	23.18	1.78	1.27	0.32	15.97	22.27	38.24	50.51	11.25	41.63	8.88	4.69	0.53	0.51	3.16	0.72	2.27	57.20	37.31
独 2 井 1686 ~ 1689mN_1s	0.8368	17.72	1.63	1.19	0.27	17.48	16.52	34.00	55.37	10.63	44.46	10.91	4.08	0.37	0.64	3.17	1.06	3.35	61.85	42.08
独 68 井 933 ~ 995.7mN_1s		21.19	1.23	1.29	0.46	24.69	21.93	46.63	47.17	6.20	31.34	15.83	1.98	0.70	0.28	1.91	1.13	2.15	43.35	36.92
安 5 井 3064 ~ 3082mE_{1-2}z	0.8436	18.59	1.16	0.83	0.19	7.13	16.97	24.10	68.71	7.19	60.79	7.91	7.68	0.28	0.42	9.63	0.42	4.05	70.96	81.58
霍 10 井 3064 ~ 3067mE_{1-2}z	0.7967	19.24	1.53	1.18	0.32	11.49	14.23	25.71	39.64	34.64	32.22	7.42	4.34	0.44	2.44	3.45	0.81	2.79	59.82	49.11
霍 10 井 3159 ~ 3170mE_{1-2}z	0.8303	26.93	1.51	1.19	0.37	15.39	27.27	42.66	45.95	11.39	36.34	9.61	3.78	0.75	0.42	2.99	0.56	1.68	49.63	39.66
霍 002 井 3097 ~ 3110mE_{1-2}z	0.9409	15.07	1.34	1.22	0.33	10.66	12.47	23.13	47.85	29.02	40.01	7.85	5.10	0.31	1.31	4.49	0.85	3.84	66.32	53.20
霍 002 井 4050 ~ 4057mK_2d	0.8361	20.58	1.42	1.17	0.33	12.14	18.47	30.60	52.00	17.40	43.19	8.80	4.91	0.43	0.94	4.28	0.66	2.82	61.30	50.76
霍浅 1 井 644 ~ 645mN_1t		17.67	2.23	1.07	0.32	16.49	14.75	31.24	44.59	24.17	36.90	7.69	4.80	0.40	1.64	2.70	1.12	3.02	62.18	58.02
吐谷 1 井 1840 ~ 1855mE_{2-3}a		12.41	1.47	1.25	0.45	10.40	8.16	18.56	40.99	40.45	34.25	6.75	5.07	0.24	4.96	3.94	1.27	5.02	69.67	63.16
吐谷 2 井 1507.5 ~ 1570mE_{2-3}a		16.26	1.61	1.24	0.40	10.37	10.48	20.85	35.58	43.58	29.49	6.09	4.84	0.36	4.16	3.43	0.99	3.40	64.03	59.55

续表

油样	原油密度 (g/cm³)	H	I	K_1	K_2	iC_7 (%)	nC_7 (%)	C_7链烷烃	C_7环烷烃	C_7芳香烃	MCC_6 (%)	$DMCC_5$ (%)	$MCC_6/DMCC_5$	nC_7/MCC_6	甲苯/nC_7	N/I	I/P	N/P	甲基环己烷指数	环己烷指数
呼 2 井 3561.5～3575mE_{1-2}z	0.781	19.99	1.98	1.18	0.33	15.20	16.48	31.69	42.18	26.13	34.50	7.68	4.49	0.48	1.59	2.77	0.92	2.56	58.81	53.35
呼 2 井 3594～3597mE_{1-2}z	0.7728	19.91	1.97	1.17	0.34	15.74	17.02	32.76	45.32	21.93	37.29	8.03	4.65	0.46	1.29	2.88	0.92	2.66	59.82	56.45
呼 2002 井 3536～3571.5mE_{1-2}z		19.58	1.89	1.17	0.33	13.71	15.17	28.27	40.36	30.76	33.06	7.30	4.53	0.46	2.03	2.95	0.90	2.66	59.56	54.28
呼 2004 井 E_{1-2}z		19.91	1.89	1.16	0.32	13.44	15.27	28.71	40.25	31.04	33.07	7.18	4.61	0.46	2.03	3.00	0.88	2.63	59.56	55.20
高泉 1 4975～5002mE_{2-3}a		17.60	1.24	1.18	0.27	11.76	16.79	28.55	62.90	8.55	52.70	10.20	5.17	0.32	0.51	5.35	0.70	3.75	66.13	54.04
西参 2 3595.5～3601.5mN_1t	0.8107	12.88	1.47	1.21	0.36	19.45	13.23	32.68	64.55	2.77	52.23	12.32	4.24	0.25	0.21	3.32	1.47	4.88	67.15	49.94
西参 2 井 3644.5～3655.5mN_1s	0.7865	19.55	1.51	1.16	0.27	14.16	18.20	32.36	57.21	10.44	47.30	9.91	4.77	0.38	0.57	4.04	0.78	3.14	62.73	47.46
牧 5 井 1300～1700m		25.57	2.29	1.24	0.36	19.60	23.38	42.98	46.14	10.89	37.42	8.71	4.29	0.63	0.47	2.35	0.84	1.97	53.83	44.58
昌 1 井 3375.8～3409.6m		23.91	1.56	1.22	0.26	13.46	23.44	36.90	55.77	7.32	47.06	8.71	5.40	0.50	0.31	4.14	0.57	2.38	59.40	38.68
玛纳 1 2414～2446mE_{1-2}z	0.7655	24.83	2.00	1.10	0.19	10.57	16.93	27.50	39.83	32.67	33.46	6.36	5.26	0.51	1.93	3.77	0.62	2.35	58.95	68.58

（3）独 2 井 1686.0 ～ 1689.0m 原油在遭生物降解后可能有轻质油的二次注入，也不能完全排除存在优先消耗≥ nC_9 不常见细菌的可能性，这些都需有更多的依据来证实。

第五节　原油、烃源岩 C_6—C_{13} 轻馏分进行油—岩对比应用初探

一、以准噶尔盆地南缘和腹部为例

大量的石油地质和地球化学研究已经揭露和证明，准噶尔盆地南缘和腹部主要发育了五套烃源岩，自下而上分别为二叠系、三叠系、侏罗系、白垩系和古近系。为了探索轻烃分析和研究能否用于油、气源对比，首先需要考察一下它所展示的轻烃分布特征能否有效地区分并表征这几套烃源岩。表 9–6 列出了四套烃源岩的典型代表样品及其基本地球化学性质（三叠系优质典型样品尚没有），它们都具有相当好的有机质丰度，属未熟至低熟样品。我们使用液氮冷冻粉碎、密封加热解析、在线色谱分析装置（详见第四章第二节）对这五块烃源岩样品中分散有机质的轻馏分进行了分析，色谱图中 nC_6—nC_9 段化合物的分布见图 9–84。

表 9–6　准噶尔盆地五个不同时代烃源岩的部分基础数据

井号	井段（m）	层位	岩性	有机碳（%）	最高热解温度 T_{max}（℃）	游离烃 S_1（mg/g）	热解烃 S_2（mg/g）	产烃潜量 S_1+S_2（mg/g）	氢指数（mg/g）
高泉 1（南缘）	5053 ～ 5054	$E_{2-3}a$	灰黑色泥岩	1.49	435	0.29	8.09	8.38	543
盆参 2（南缘）	4232 ～ 4235	K_1tg	灰黑色泥岩	1.33	428	0.45	7.18	7.63	540
车 5027（西北缘）	5220 ～ 5221	J_1b	黑色泥岩	2.35	436	0.17	2.6	2.77	111
风 7（西北缘）	3152 ～ 3155	P_1f	灰黑色泥岩	6.34	439	0.68	20.54	21.22	324
风 301A（西北缘）	3036.65 ～ 3039.52	P_1f	黑色泥灰岩	1.27	431	0.38	6.07	6.45	478

注：样品及其地球化学参数等资料均由陈建平教授提供。

由图 9–84 可见，不同时代烃源岩中分散有机质的轻馏分因其物源、沉积环境等不同，其 nC_6—nC_9 段化合物的分布是有明显区别的。如：高泉 1 井 5053 ～ 5054m 岩样（$E_{2-3}a$）所代表的古近系烃源岩具甲苯（Tol）相对高含量的特征；车 5027 井 5220 ～ 5221m 岩样（J_1b）所代表的侏罗系八道湾组烃源岩则含极丰富的甲基环己烷（$MCYC_6$）和环己烷（CYC_6），芳香烃甲苯和间、邻二甲苯（Mx、Px）丰度也很高，且 Mx>Px；盆参 2 井 4232 ～ 4235m（K_1tg）样品代表的白垩系烃源岩中环烷烃类的反 1，2– 二甲基环戊烷（$t12DMCYC_5$）、三甲基环戊烷（$TMCYC_5$）和甲基环己烷（$MCYC_6$）、三甲基环己烷（$TMCYC_6$）丰度很高而与众不同；风 7 井 3152 ～ 3155m（P_1f）岩样代表的二叠系风成城组烃源岩分散有机质中在 nC_6 至 nC_9 段，则具丰度极高的 2– 甲基庚烷（$2MC_7$）和三甲基环己烷（$TMCYC_6$）的特点；风 301 井岩样也是二叠系风成组的，它与风 7 井 3152 ～ 3155m 岩样的轻馏分分布则有较相似的特征。诚然，为什么不同时代岩样分散有机质轻馏分分布出现这样的区别，其原因和机理尚不清楚，有待今后进一步研究，但这四个不同时

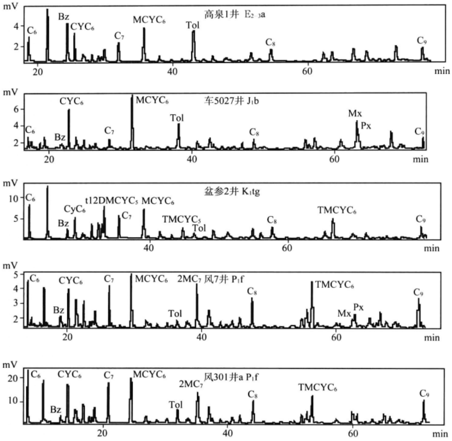


图 9-84 烃源岩中分散有机质的轻馏分 C_6—C_9 段化合物的分布图

C_6—正己烷；Bz—苯；CYC_6—环己烷；t12DMCYC_5—反 -1, 2 二甲基环戊烷；
C_7—正庚烷；MCYC_6—甲基环己烷；TOL—甲苯；TMCYC_5—三甲基环戊烷；
2MC_7—二甲基庚烷；C_8—正辛烷；TMCYC_6—三甲基环己烷；
Mx—间二甲苯；Px—邻二甲苯；C_9—正壬烷

代烃源岩样品中轻烃分布表现出的明显区别，就为有效区分表征不同层位烃源岩和根据岩、油之间“基因遗传”和特征相似原则进行油源对比提供了可能。

这四个不同时代的五块烃源岩中分散有机质的轻馏分，经与准噶尔盆地南缘和腹部部分油样的轻馏分分析数据对比后，发现达 1 井（T_2k）和独 68 井（N_1s）油样 nC_6—nC_9 化合物分布与风 7 井（P_1f）烃源岩残留烃中的 nC_6—nC_9 分布特征具相似性，同具 3MC_6、2MC_7、TMCYC_6 丰度高的特征（图 9-85），而源自侏罗系的卡 6 井原油（图 9-85）则与图 9-84 中风 7 井（P_1f）烃源岩有明显区别，与图 9-84 中车 5027 井 5220 ~ 5221m 岩样（J_1b）所代表的侏罗系八道湾组烃源岩具一定的相似性，均含极丰富的甲基环己烷（MCYC_6），芳香烃甲苯和间、邻二甲苯（Mx、Px）丰度也很高，且 Mx>Px。

从表 9-7 的族组成百分比看，烃源岩残留烃中 C_7 正构烷烃比油中低，C_7 芳香烃较高，环烷烃百分含量则近似，这符合烃源岩在热演化过程中具色层效应的排烃规律。其他部分参数也具一定的相似性，风 7 井（P_1f）烃源岩和独 68 井（N_1s）、达 1 井（T_2k）原油的甲

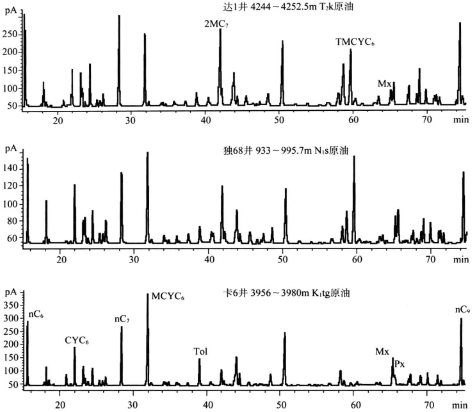


图 9−85　三个原油样 nC_6—nC_9 轻馏分段的分布图

表 9−7　独 68、达 1 和卡 6 井三个油样与风 7 井（P_1f）、车 5027（J_1b）井烃源岩的部分轻馏分参数对比表

井号	样品	iC_7 (%)	nC_7 (%)	C_7 链烷烃 (%)	C_7 环烷烃 (%)	C_7 芳香烃 (%)	MCC_6 (%)	$DMCC_5$ (%)
风 7（P_1f）	烃源岩	31.40	18.44	49.83	46.14	4.03	28.14	18.00
独 68	原油	24.69	21.93	46.63	47.17	6.20	31.34	15.83
达 1	原油	29.42	30.10	59.52	35.37	5.11	25.92	9.45
车 5027（J_1b）	烃源岩	16.31	5.82	22.13	51.07	26.80	40.11	10.96
卡 6 井	原油	15.97	22.27	38.24	50.51	11.25	41.63	8.88

井号	样品	nC_7/MCYC_6	甲苯 / nC_7	N/I	I/P	甲基环己烷指数	Mx/Px	
风 7（P_1f）	烃源岩	0.66	0.22	1.47	1.70	43.58	0.66	
独 68	原油	0.70	0.28	1.91	1.13	45.35	0.68	
达 1	原油	1.16	0.17	1.20	0.98	39.59	0.63	
车 5027	烃源岩	0.15	4.60	3.13	2.80	70.51	2.13	
卡 6 井	原油	0.53	0.51	3.16	0.72	57.20	2.05	

苯 /nC_7 都不高在 0.2 左右，N/I 均小于 2，甲基环己烷指数均小于 50, 属腐泥型。车 5027 (J_1b) 井烃源岩和卡 6 井 (K_1tg) 油样 N/I 均大于 2，甲基环己烷指数均大于 50, 属腐殖型，岩、油之间似有"基因遗传"而特征相似的关系。对这些样品生物标志化合物、单体烃稳定碳同位素等仔细研究并综合准噶尔盆地南缘地质背景的研究成果（陈建平等 ,2008），认为独 68 井 (N_1s)、达 1 井 (T_2k) 两个油样源自二叠系烃源岩，卡 6 井 (K_1tg) 油样源自侏罗系烃源岩，本研究则为原油的轻馏分部分的烃源岩提供了一个实验依据。诚然，分析岩样的数量和样品的典型性均不够充分，本研究仅仅做一初探而已。

二、以胜利油田东营、沾化凹陷为例

胜利油区是我国主力油、气区之一，前人在该地区已作了大量深入细致的研究工作，但涉及油源岩中轻质烃的工作极少或没有，本书在这方面做了一些有益的尝试和探索，欲与同行分享。首先我们用自行设计研制的密闭球磨粉碎、加热解析、氦气吹扫、冷阱捕集在线分析装置，对东营、沾化凹陷十块古近系沙河街组烃源岩分散有机质中的 C_5—C_{13} 轻馏分进行色谱—质谱检测，我们的前不久研究说明，原油轻馏分 C_5—C_{13} 的化学组成主要受烃源岩沉积水体盐度的控制，尽管烃源岩具非均质性，但它沉积时的周围大环境应是相同或相近的，既然原油源于烃源岩，那么上述关于原油的研究成果似应可以直接推演到烃源岩，即烃源岩分散有机质中轻烃的化学组成受沉积水体的盐度控制，只是待用实验数据来验证。从认识论上说，这个认识本应先于对原油的认识。但是受当时分析技术的限制，无法得到稳定的可重复的烃源岩残留烃中 C_5—C_{13} 轻馏分烃分析资料以供研究，使这个认识遗憾地晚于对原油的认识。从这个意义上讲，我们现在成功地研制开发的这套与色谱 / 质谱相联的烃源岩残留烃中 C_5—C_{13} 轻馏分烃在线分析装置和技术，是一项很重要的实用技术，它为我们更深入更全面地了解认识烃源岩提供了可能的帮助和技术保证。为研究烃源岩中轻馏分的化学组成是否与原油轻馏分一样主要受烃源岩沉积时水体盐度的控制提供实验手段；同时，我们使用油—岩中轻馏分烃的组成特征尝试开展了这个地区的油源对比研究，再结合岩、油中"较重"的生物标志物参数和地质背景进行综合研究，取得了一些有益的认识和进展，为前人油源对比成果提供了新的佐证和认识方面的补充。

1. 样品

研究共用烃源岩样 10 个、油样 15 个，分别取自：东营凹陷烃源岩样 5 个、油样 8 个；沾化凹陷烃源岩样 5 个、油样 7 个。图 9–86 是取样井位的分布示意图，表 9–8 是样品表，列出了样品的基本情况。

表 9–8　原油和烃源岩样品表

地理位置	样品类型	井号	井深（m）	层位
东营凹陷	原油	官 118	2590.0 ~ 2592.7	E_2s_3
	原油	利 90	2686.0 ~ 2687.0	E_2s_3
	原油	坨 732	2450.0 ~ 2451.8	E_2s_3
	原油	王 542	3147.0 ~ 3162.2	E_2s_3
	原油	营 544	3034.8 ~ 3048.0	E_2s_3 下

续表

地理位置	样品类型	井号	井深（m）	层位
东营凹陷	原油	樊 125	3143.8 ~ 3152.5	E_2s_3
	原油	坨 165	3385.1 ~ 3397.0	E_2s_4
	原油	梁 218	3152.6 ~ 3212.8	E_2s_4
	烃源岩	王 78	3736	Es_3下
	烃源岩	王 57	3408.5	Es_3下
	烃源岩	纯 372	2658	Es_4上
	烃源岩	利 89	3436	Es_4上
	烃源岩	坨 73	3400	Es_4上
沾化凹陷	原油	桩 702	3006.0 ~ 3020.0	E_2s_2
	原油	桩 306	2603.0 ~ 2613.1	E_2s_3
	原油	孤北 210	2838.0 ~ 2844.5	E_2s_3
	原油	义 943	3155.0 ~ 3163.0	E_2s_3
	原油	义 170	3806.1 ~ 3829.0	E_2s_4
	原油	义 171	3490.0 ~ 3539.0	E_2s_4
	原油	渤深 4	3898.6 ~ 3924.4	E_2s_4
	烃源油	孤南 24–1	2048.71 ~ 2049.71	Es_1
	烃源油	义 102	2862	Es_1
	烃源油	孤南 29	2628.71	Es_1
	烃源油	桩 30	3661.37	Es_3下
	烃源油	桩 31	3429.8	Es_3下

2. 实验

烃源岩分散有机质中 C_5—C_{13} 轻馏分分析用装有密闭球磨粉碎、加热解析、氦气吹扫、冷阱捕集在线分析装置的 Agilent 5975MSD–GC6890N 色谱—质谱仪（在线分析装置专利申请号：201010180205.4），色谱柱是 DB–160m × 0.25mm × 0.25μm，炉温程序：初始温度 40℃恒温 10min 后，以 6℃ /min 升至 300℃，恒温 10min。

质谱条件：EI，全扫描方式 m/z50 ~ 500，离子源温度 230℃，传输线温度 280℃。

原油轻馏分 C_5—C_{13} 的色谱分析：Agilent 6890 色谱仪，色谱柱为 HP PONA 柱 50m × 0.20mm × 0.5μm；炉温程序：35℃恒温 10min，以 0.5℃ /min 速率升至 60℃，再以 2.0℃ /min 升至 200℃，然后以 4℃ /min 升至 280℃，恒温 5min，分流比为 100 ∶ 1。



图 9-86 样品井位分布示意图（由王广利提供）

原油饱和烃的色谱—质谱分析：HP5973MSD-GC6890 色谱—质谱仪，色谱柱 DB-1MS，60m × 0.25mm × 0.25μm，升温程序为 50℃恒温 1min 后，20℃ /min 升至 100℃，再以 4℃ /min 升至 220℃，改为 3℃ /min 升至 310℃，恒温 23min，质谱条件同上。

3. 烃源岩残留烃中 C_5—C_{13} 轻馏分的地球化学特征

本研究沙河街组烃源岩有 10 个，它们的 C_5—C_{13} 轻馏分和生物标志物的部分地球化学参数见表 9-9。图 9-87 是烃源岩轻馏分 nC_6—nC_9 的 TIC 图。我们的前不久研究说明，原油轻馏分 C_5—C_{13} 的化学组成主要受烃源岩沉积水体盐度的控制（Wang Peirong，2008），尽管烃源岩具非均质性，但它沉积时的周围大环境应是相同或相近的，既然原油源于烃源岩，那么上述关于原油的研究成果似应可以直接推演到烃源岩，即烃源岩残留烃中轻烃的化学组成受沉积水体的盐度控制，只是待用实验数据来验证。

1）沙四上亚段

以往前人研究已经证实，济阳坳陷目前发现的油藏主要与咸—半咸水环境下形成的沙四上亚段有关（张林晔等，2003，2005）。本研究沙四上亚段共分析三个样品：坨 73、利 89 和纯 372 井（表 9-8）。由于本研究是做 GC/MS 分析，开灯丝需有一延迟时间，使低分子量化合物有部分未检测到，烃源岩 nC_6—nC_9 的 TIC 见图 9-87。由图 9-87、表 9-9 可见，三块样品的轻馏分中均富含芳香烃，甲苯 /nC_7 最高达 30.17，平均为 13.32。坨 73 井（3400m）样品（图 9-87A）基峰即为甲苯，苯（Bz）、间二甲苯（Mx）、乙基苯（eBz）是次一级的三个强峰，利 89 井（3436m）与其相似；纯 732 井（2658m）因湖水相对较浅，4- 甲基甾 /C_{29} 规则甾值在三个岩样中是最高的，达 0.46，反映在烃源岩残留烃的 C_5—C_{13} 轻馏分中含见多的环烷烃，在图 9-87B 中基峰为 113TMCYC$_6$，MCYC$_5$，MCYC$_6$，均为次一级强峰，但芳香烃含量仍不低，甲苯、Mx 也是次一级强峰，其甲苯 /nC7 值相对较低，

为 4.10，γ－蜡烷 /$C_{31}H$（S+R）是 0.93。

表 9–9　十个烃源岩轻馏分和生物标志物的部分地球化学参数表

地理位置	样品类型	井号	井深（m）	层位	nC_7/$MCYC_6$	甲苯 /nC_7	$113TMCYC_6$/nC_8	Mx/nC_9	N/I	γ－蜡烷 /C_{31}（S+R）	4－甲基甾 /C_{29} 规则甾
东营凹陷	烃源岩	王 78	3736	Es_3 下	1.43	14.81	0.26	5.52	4.32	0.21	0.97
东营凹陷	烃源岩	王 57	3408.5	Es_3 下	2.83	9.77	0.19	4.00	—	0.27	1.27
东营凹陷	烃源岩	纯 372	2568	Es_4 上	0.31	4.10	5.41	3.18	2.36	0.93	0.46
东营凹陷	烃源岩	利 89	3436	Es_4 上	0.42	5.69	0.61	1.17	—	1.02	0.19
东营凹陷	烃源岩	坨 73	3400	Es_4 上	1.06	30.17	0.33	5.52	—	1.91	0.07
沾化凹陷	烃源岩	孤南 24－1	2048.71 ～ 2049.71	Es_1	0.45	4.54	2.43	3.12	2.57	0.44	0.38
沾化凹陷	烃源岩	义 102	2862	Es_1	0.29	5.40	3.47	1.57	2.87	1.62	0.40
沾化凹陷	烃源岩	孤南 －29	2628.71	Es_1	0.20	3.63	3.24	1.34	8.21	3.07	0.11
沾化凹陷	烃源岩	桩 30	3661.37	Es_3 下	0.37	1.06	0.40	0.95	3.97	0.05	1.22
沾化凹陷	烃源岩	桩 31	3429.8	Es_3 下	0.19	4.37	2.69	1.11	3.60	0.54	1.28

注：nC_7—正庚烷；$MCYC_6$—甲基环己烷；$113TMCYC_6$—1,1,3－三甲基环己烷；Mx—间二甲苯；N—具七个碳的环烷烃总和；I—具七个碳的异构链烷烃总和；γ－蜡烷 /C_{31}（S+R）伽马蜡烷 /（22R−17α（H），21β（H）－升藿烷+22S−17α（H），21β（H）－升藿烷）；4－甲基甾 /C_{29} 规则甾—指在 m/z217 质量色谱图上，四个 4－甲基甾烷与四个 C_{29} 规则甾烷总和的比值。

2）沙三下亚段

以往大量研究证实，Es_3 下沉积期，湖泊水体变深，含盐度降低，发育大型半咸水至微咸水和淡水的深湖湘沉积，当时有渤海藻、副渤海藻等各种藻类季节性勃发。本研究对沙三下亚段共分析了四块样品：桩 30、桩 31、王 78 和王 57 井（表 9–8），四块样品都具有 4－甲基甾烷十分丰富的特点，4－甲基甾 /C_{29} 规则甾值高达 0.97 ～ 1.28，γ－蜡烷 /$C_{31}H$（S+R）值不高为 0.05 ～ 0.54（表 9–9），这反映在沾化凹陷桩 30 井（3661.37m）烃源岩残留烃中 C_5—C_{13} 轻馏分具环烷烃含量高的特点（图 9–87C）。在 nC_6—nC_9TIC 图上，其基峰为 $MCYC_6$，$MCYC_5$，CYC_6，$cDMCYC_6$，$ECYC_6$ 均为次一级强峰，但仍含有丰度较高的芳香烃甲苯和 Mx，其甲苯 /nC_7 值为 1.06，不过是本研究十块岩样中最低的。桩 31 井（3429.8m）与桩 30 井样品类似，也具环烷烃丰富的特点。Es_3 下和 Es_4 上交替时，Es_3 下沉积期有一短暂的湖水由咸向淡转变的过程（王广利，2006），本研究的王 78 井（3736m）（图 9–87D）和王 57 井（3408.5m）两样品，可能正处于这个时期，湖水仍是比较咸的，在

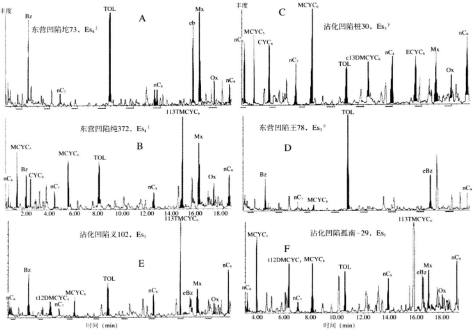


图 9–87　烃源岩轻馏分 nC_6—nC_9 的 TIC 图

nC_6—nC_9TIC 图上，其基峰均为甲苯，Mx，eBz 和 Bz 均为次一级强峰，显示在烃源岩残留烃轻馏分中芳香烃的含量较高，但与本研究沙四上亚段的三块样品相比，甲苯 /nC_7 值稍低，nC_7/$MCYC_6$ 值则较高，分别为 1.43 和 2.83，其平均值比沙四上亚段样品高约 3 倍。

3）沙一段

本研究沙一段共分析三块样品：义 102（图 9–87E）、孤南 –29（图 9–87F）和孤南 24–1 井（表 9–8），在 nC_6—nC_9TIC 图上其分布有共同的特征，即其基峰均为 $113TMCYC_6$，$113TMCYC_6$/nC_8 为 2.43 ～ 3.47，此外，芳香烃类丰富，甲苯、Mx 和 Bz 为次一级强峰，甲苯 /nC_7 为 3.63 ～ 5.40，nC_7/$MCYC_6$ 为 0.20 ～ 0.45，另一共同特点是 $t12DMCYC_5$ 的丰度高于 nC_7。沙一段烃源岩中轻馏分的化学组成分布特征，除与其沉积环境水体盐度较高有关外，可能还与其物源有关。

综上所述，沙河街组沙四上亚段、沙三下亚段和沙一段烃源岩中轻馏分各有不同的化学组成特征，这些特征对应着它们各自不同的沉积水体特征，与我们以往对原油 C_5—C_{13} 轻馏分烃组成特征与油源沉积水体盐度有关的认识相似或相同，也就是说，这里的实验资料初步证实了与原油一样烃源岩残留烃中轻馏分的化学组成受其沉积时水体盐度控制的推测。

4. 原油轻馏分 C_5—C_{13} 的油—油对比和分类

为了用油—岩轻馏分对该地区做油源对比，有必要先对本研究的 15 个原油样品做 C_5—C_{13} 轻馏分的油—油对比和原油分类。Wang Peirong 等（2008）报异原油烃类 C_7 化合物的族组成相对丰度是其烃源岩不同沉积水体盐度各种区别最明显的表征，并提出源自盐湖相原油的 C_7 族组成特征：芳香烃高（平均约 30%）；甲苯 / 正庚烷值高（TOL/nC_7 一般 >0.6）、N（C_7 环烷烃总和）/I（C_7 异构链烷烃总和）比值低（≤ 2）。源自淡—半咸水环境

的原油轻馏分族组成特征：C_7 环烷烃百分含量高（平均约 50%）、MCC_6 百分含量高（平均约 35%）、N/I 高（>2）、TOL/nC_7 低（≤ 0.6）。源自半咸—咸水环境和塔里木海相烃源岩原油的轻馏分族组成特征：C_7 族组成中 C_7 链烷烃高（平均约 60%），TOL/nC_7 一般 <0.6，N/I 比值低（<2）。这就为我们通过轻烃对原油进行基于油源特点的油—油对比和分类提供了有关的得力工具，更为将要进行的油—岩对比打下了良好基础。

表 9–10 是 15 个原油轻馏分和生物标志化合物的部分地球化学参数表，图 9–88 是 15 个原油组分中具七个碳化合物的各族组成的百分含量分布图，其中系列 1、2、3 分别为源自盐湖相、海相和淡—微咸水的深湖相烃源岩原油的典型分布曲线，其中系列 1（-·-·-·）是 8 个源自江汉盆地潜江组和新沟嘴组中心的盐湖相层段原油的平均值，系列 2（– – –）为 27 个源自塔里木下古生界海相层段原油的平均值，系列 3（……）是 45 个源自松辽盆地白垩系淡—微咸水深湖相泥岩原油的平均值。由图 9–88 可见，五个东营凹陷原油（官 118、利 90、坨 732、营 544 和樊 125 井），四个沾化凹陷原油样（桩 702、桩 306、孤北 210、和义 943 井）与（……）吻合较好，可能其烃源岩属淡—微咸水的沉积环境，与沙三下亚段基本一致（王广利，2006）[1]。东营凹陷坨 165、梁 218 井和沾化凹陷义 170、义 171 井原油，则与江汉盆地典型盐湖相原油的分布曲线（-·-·-·）相吻，可能其烃源岩属咸—盐湖相的沉积环境。沾化凹陷渤深 4 井原油的 C_7 链烷烃是本研究 15 个原油样中最高的，达 58.57%，其分布曲线与系列 2（– – –）源自塔里木下古生界海相层段原油的分布近似，但其 C_7 芳香烃也较高，为 21.53%，另一个东营凹陷王 542 井原油，在其 C_7 族组成分布中链烷烃是最高的，为 43.51%，C_7 环烷烃次之，为 38.82%，C_7 芳香烃也不算太低，有 17.66%，其分布与三种典型分布曲线均吻合得不很好，有混源之嫌。

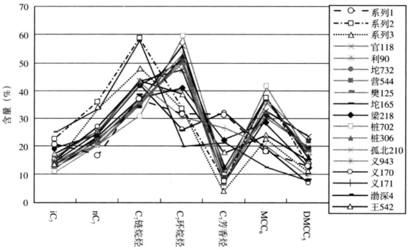


图 9–88 原油组分中具七个碳化合物的各族组成的百分含量分布图

图 9–89 是 Mango 参数的油—油对比和分类图，Mango 用 P_3 与（P_3 +N_3）组分在全油中的质量百分含量的关系图区分两套油组，在图 9–89 的左图中东营和沾化凹陷的油样基本上被区分在两个不同的区域内，说明两个凹陷各有自己的烃源灶。

[1] 王广利，2006，沾化凹陷中分子地层层序研究，博士论文，北京：中国石油文学。

原油轻烃中甲苯含量高和 K_1 值偏高的特征有望成为判别原油烃源岩沉积环境的地球化学指标之一，图 9–89 右图右上角的原油甲苯 /nC_7>0.6，且 K_1 值 >1.2，为这些原油可能源自咸的沉积环境提供了佐证。图 9–90 是十五个原油样的正、异庚烷值分布图，可用来判断未遭蚀变和混源油的成熟度，根据原油“较重”和“较轻”组分成熟度的不一致，可以作为判识混源油的另一有效的途径。官 118 井油样的正、异庚烷值落在 I 区内，该原油未遭生物降解，它的 C_5—C_{13} 轻馏分部分应属未成熟油，“较重”的生物标志化合物成熟度参数 C_{29} 甾 20S/（20S+20R）为 0.33，属未熟—低熟油范围，两者略有区别，渤深 4 井原油轻馏分的正、异庚烷值位于高—过成熟的Ⅲ区内，但“较重”的生物标志化合物成熟度参数 C_{29} 甾 20S/（20S+20R）为 0.49，属成熟油范围，与图 9–89 所示一致，再一次显示有混源的可能性。

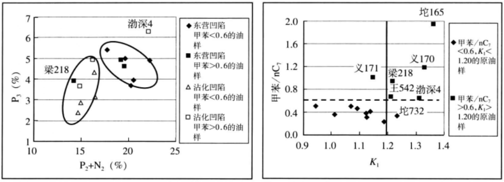


图 9–89　Mango 参数的油—油对比和分类图

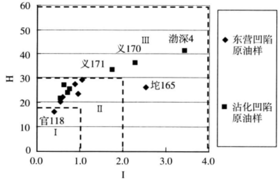


图 9–90　十五个原油样的正、异庚烷值分布图（图版引自 Thompson，1983 有修改）

Ⅰ、H 与表 9–9 同；Ⅰ—未成熟；Ⅱ—低成熟—成熟；Ⅲ—高—过成熟

5. 烃源岩与原油轻馏分 C_5—C_{13} 的油—岩对比

张林晔等（2003）整理了东营凹陷全区 157 个油样以生物标志化合物为主的地球化学资料，分析了当时已发现 34 个油田的油源，提出东营凹陷只存在沙四上亚段和沙三段两套有效油源岩。本书用油—岩轻馏分作油源对比，为前人油源对比成果提供新的佐证和补充。

表 9–10　15 个原油轻馏分和生物标志化合物的部分地球化学参数表

地理位置	井号	井深（m）	层位	I	H	K_1	P_2+N_2（%）	P_3（%）	甲苯 / nC_7	N/I	Pr/Ph	C_{29} 甾 20S/（20S+20R）	（C_{27}/C_{29}），20R 甾	γ－蜡烷 / C_{31}（S+R）	4－甲基甾 / C_{29} 规则甾	Σ $DiaC_{27}$ 甾（mg/g 油）	Tm/Ts
东营凹陷	官 118	2590.2 ～ 2592.7	E_2s_3	0.40	15.82	0.94	20.24	3.69	0.51	4.97	0.58	0.33	1.09	0.31	0.27	0.49	2.58
东营凹陷	利 90	2686.0 ～ 2687.0	E_2s_3	0.61	22.23	1.01	20.47	3.93	0.36	3.74	1.01	0.34	1.08	0.06	0.61	0.26	1.68
东营凹陷	坨 732	2450.0 ～ 2451.8	E_2s_3	0.88	27.46	1.23	19.59	4.99	0.35	2.74	0.57	0.25	0.79	0.30	0.46	0.25	1.61
东营凹陷	王 542	3147.0 ～ 3162.2	E_2s_3	1.14	28.99	1.21	19.18	4.91	0.68	2.20	0.57	0.50	0.82	0.29	0.54	0.18	0.90
东营凹陷	营 544	3034.8 ～ 3048.0	E_2s_3 下	0.96	23.49	1.13	22.17	4.88	0.33	2.66	1.58	0.43	0.70	0.20	1.06	0.29	0.68
东营凹陷	樊 125	3143.8 ～ 3152.5	E_2s_3	0.54	19.96	1.19	17.67	5.40	0.24	4.15	1.38	0.62	2.59	0.07	1.46	0.41	1.49
东营凹陷	坨 165	3385.1 ～ 3397.0	E_2s_4	2.55	25.85	1.36	19.48	4.59	1.95	1.28	0.57	0.48	0.55	0.97	0.11	0.11	0.70
东营凹陷	梁 218	3152.6 ～ 3212.8	E_2s_4	1.05	28.94	1.22	14.24	3.92	0.94	3.08	0.49	0.41	0.42	0.49	0.32	0.35	1.21
沾化凹陷	桩 702	3006.0 ～ 3020.0	E_2s_2	0.55	21.54	1.09	14.95	2.84	0.47	5.84	1.39	0.52	1.10	0.30	0.38	0.19	0.99
沾化凹陷	桩 306	2603.0 ～ 2613.1	E_2s_3	0.65	26.98	1.07	14.62	2.36	0.51	5.21	1.31	0.43	1.16	0.30	0.39	0.2	0.88
沾化凹陷	孤北 210	2838.0 ～ 2844.5	E_2s_3	0.77	25.25	1.12	16.41	3.18	0.38	4.34	1.24	0.50	1.05	0.09	0.2	0.2	· 0.58
沾化凹陷	义 943	3155.0 ～ 3163.0	E_2s_3	0.72	23.85	1.14	16.36	4.33	0.42	4.02	1.37	0.51	1.00	0.09	0.26	0.2	0.68
沾化凹陷	义 170	3806.1 ～ 3829.0	E_2s_4	2.27	36.00	1.33	14.81	3.66	1.19	1.73	0.87	0.55	1.15	0.54	0.43	0.06	0.38
沾化凹陷	义 171	3490.0 ～ 3539.0	E_2s_4	1.74	33.09	1.15	16.19	4.94	1.02	1.76	0.63	0.59	1.20	0.12	0.6	0.15	2.32
沾化凹陷	渤深 4	3898.6 ～ 3924.4	E_2s_4	3.43	40.91	1.31	21.95	6.31	0.64	0.79	0.43	0.49	1.30	6.55	0.25	0.84	1.80

注：I—异庚烷值；H—正庚烷值；K_1—（2－甲基己烷 +2,3－二甲基戊烷）/（3－甲基己烷 +2,4－二甲基戊烷）；P_2—2－甲基己烷 +3－甲基己烷；N_2—1,1－二甲基环戊烷 +1,3－（顺 + 反）－二甲基环戊烷 +1,2－（顺 + 反）－二甲基环戊烷；P_3—3－乙基戊烷 +3,3－二甲基戊烷 +2,2－二甲基戊烷 +2,3－二甲基戊烷 +2,4－二甲基戊烷 +2,2,3－三甲基丁烷（引自 Mango，1994）；Pr/Ph—姥鲛烷与植烷的比值；Σ $DiaC_{27}$ 甾—原油中 C_{27} 重排甾烷重；Tm—17α（H）－22,29,30－三降藿烷；Ts—18α（H）－22,29,30－三降藿烷；其他与表 9–9 相同。

东营凹陷坨165井（3385.1～3397.0m）、沾化凹陷义170井（3806.1～3829.0m）、义171井（3490.0～3539.0m）的原油，产层均位于沙四段，这些原油的nC_6—nC_9色谱图彼此相似，它们的代表坨165井（图9–91A）显示这些油样含有十分丰富的芳香烃，包括：苯、甲苯、二甲苯类和乙基苯，它们的轻馏分C_6—C_9与坨73井Es_4上烃源岩（图9–87A）中轻馏分C_6—C_9的分布特征十分相似，因此，推测这三个油样的轻馏分主要源自Es_4上。“较重”的生物标志物参数（表9–10）显示，东营凹陷坨165井原油富含伽马蜡烷，γ–蜡烷/C_{31}（S+R）为0.97，具较强的植烷优势（Pr/Ph为0.57），可能源自Es_4上烃源岩，这与张林晔（2003）的报导一致。沾化凹陷的义170、义171井原油伽马蜡烷含量相对较低，γ–蜡烷/C_{31}（S+R）值分别为0.54和0.12，含较丰富的4–甲基甾烷，4–甲基甾烷/C_{29}规则甾值分别达到0.43和0.6，Pr/Ph值也比坨165井原油高，分别为0.87和0.63，综合“轻”和“较重”的分析成果，推测可能有程度不等的源自Es_3下与Es_4上的原油相混。

本研究沾化凹陷桩306井（2603.0～2613.1m）（图9–91B）、桩702井（3006.0～3020.0m）、孤北210井（2838.0～2844.0m）、义943井（3155.0～3163.0m）和东营凹陷的樊125井（3143.8～3152.5m）、利90井（2686.0～2687.0m）、坨732井（2450.0～2451.8m）和营544井原油（3034.8～3048m）共八个原油的nC_6—nC_9色谱图相似，它们的储层层位除桩702井位于沙二段外均是沙三段，其特征是环烷烃类丰度高，如$MCYC_5$、CYC_6、$MCYC_6$、$C_{13}DMCYC_6$和$ECYC_6$均为较强的峰，芳香烃含量相对较低，但Mx也

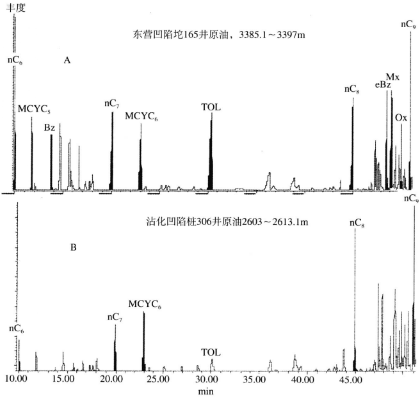


图9–91　东营、沾化凹陷坨165井和桩306井原油nC_6—nC_9的色谱图

是强峰之一，它们与沾化凹陷桩 30 井（3661.37m）Es_3下烃源岩轻馏分 nC_6—nC_9 的 TIC 图（图 9–87C）相似，故推测这些原油的 C_5—C_{13} 轻馏分主要源自沙三下亚段烃源岩。“较重”的生物标志物参数（表 9–10）显示，Pr/Ph 值除东营凹陷坨 732 井为 0.57 外，其他七个油样均大于 1，分布于 1.01 ~ 1.58，含较丰富的 4– 甲基甾烷，4– 甲基甾烷 /C_{29} 规则甾值分布于 0.2 ~ 1.46，平均达 0.60，伽马蜡烷含量相对较低，γ – 蜡烷 /C_{31}（S+R）值分布于 0.06 ~ 0.30，平均为 0.18，甾烷具 C_{27}20R 大于 C_{29}20R 的优势，（C_{27}/C_{29}）20R 甾为 0.70 ~ 2.59，平均为 1.18，这与张林晔（2003）报导的沙三下亚段烃源岩的生物标志化合物特征相似，但东营凹陷坨 732 井和利 90 井原油的成熟度参数值 C_{29} 甾 20S/（20S+20R）仅 0.25 和 0.34，为未熟—低熟原油，与它们轻馏分的正、异庚烷值相比，成熟度呈“较重”低而“轻”较高之势，故推测有程度不等的源自沙四上亚段成熟低的烃源岩油的混入。综合“轻”和“较重”的分析成果，六个原油主要源自沙三下亚段烃源岩，另有两个是源自沙三下亚段和沙四上亚段烃源岩的混源油。

位于东营凹陷南斜坡的官 118 井（2590.2 ~ 2592.7m）和梁 218 井（3152.6 ~ 3212.8m）原油（图 9–92），它们的 nC_6—nC_9 色谱图有一共同的特征峰，即 113TMCYC$_6$，非常丰富，独树一帜。官 118 井原油轻馏分中 t12DMCYC$_5$ 也很丰富，其强度与正庚烷相近，这与地理位置邻近（图 9–86）的纯 372 井（2568m）Es_4上烃源岩残留烃中轻馏分的 nC_6—nC_9TIC 图相似，故推测这两个原油轻馏分具有 Es_4上烃源岩的贡献。“较重”的生物标志物参数（表 9–10）显示，官 118 井和梁 218 井原油均具较强的植烷优势，Pr/Ph 值分别为 0.58 和 0.49，伽马蜡烷相对较丰富，γ – 蜡烷 /C_{31}（S+R）值分别为 0.31 和 0.49，这与前人的研究成果一致，具沙四型原油的特征。但它们的成熟度有差别，C_{29} 甾 20S/（20S+20R）值分别为 0.33 和 0.41，它们的储层层位也不同，官 118 井位于沙三段，梁 218 井位于沙四段，从图 9–88 可见官 118 井原油轻馏分应主要源自沙三下亚段烃源岩，梁 218 井原油轻馏分应主要源自沙四上亚段烃源岩。由图 9–90 考察，则官 118 井原油有混源的可能性。综合“轻”和“较重”的分析成果，官 118 井应是混源油，梁 218 井原油源自沙四上亚段烃源岩。

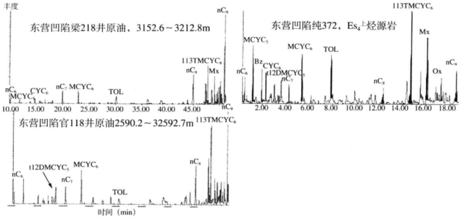


图 9–92　地理位置邻近井，纯 372 井沙四上亚段烃源岩与梁 218 井、官 118 井原油 nC_6—nC_9 轻馏分的对比图

渤深 4 井（3898.6 ～ 3924.4m）位于渤南洼陷与义 170、义 171 井邻近，储层都是沙四段的。渤深 4 井原油与义 170、义 171 井的 nC_6—nC_9 色谱图相似处是都有较丰富的芳香烃类化合物，不同点是渤深 4 井中正庚烷和（2、3）－二甲基己烷都很丰富，因此，图 9–88、图 9–89 都反映渤深 4 井与义 170、义 171 井原油不同，有混源的可能性。“较重”的生物标志物参数（表 9–10）显示，渤深 4 井原油的 Pr/Ph 为 0.43，γ－蜡烷 /C_{31}（S+R）值极高，达 6.55，指示有沙四上亚段烃源岩的贡献，但原油的（C_{27}/C_{29}）20R 甾值为 1.30，与义 170、义 171 井原油相似都＞ 1，这与张林晔（2003）报导的沙三下亚段烃源岩的生物标志化合物特征相似。在本研究的十五个原油样中，渤深 4 井原油的重排甾烷含量是最高的，Σ DiaC_{27} 甾达 0.83mg/g，Σ 甾 / 藿烷类也是最高的，为 6.83mg/g，反映其烃源岩在沉积时的环境有特殊性。张林晔等（2003）报导东营凹陷只存在沙四上亚段和沙三段两套有效烃源岩，综合“轻”和“较重”的分析成果，推测它源自沙四上亚段但混有沙三段烃源岩的贡献。

东营凹陷王 542 井（3147.0 ～ 3162.2m）原油的 nC_6—nC_9 色谱图具较丰富的环烷烃，与沙三下亚段的烃源岩有相似性，但芳香烃类化合物甲苯、二甲苯等也相当丰富，在图 9–88 上显示有混源之嫌。“较重”的生物标志物参数（表 9–10）指出，王 542 井原油具较强的植烷优势，Pr/Ph 为 0.57，伽马蜡烷较丰富，γ－蜡烷 /C_{31}（S+R）值为 0.29，显示有沙四上亚段烃源岩的贡献。但原油中 4– 甲基甾烷也较丰富 4– 甲基甾 /C_{29} 规则甾值为 0.54，（C_{27}/C_{29}）20R 甾为 0.82，推测有源自沙三下亚段烃源岩原油的混入。综合“轻”和“较重”的分析成果，位于东营凹陷南斜坡沙三段储层的王 542 井原油 C_5—C_{13} 轻馏分以沙三下亚段烃源岩的贡献为主，但明显混有源自沙四上亚段的原油。

6. 小结

（1）沙河街组沙四上亚段、沙三下亚段和沙一段烃源岩残留烃中 C_5—C_{13} 轻馏分各有不同的化学组成特征。

（2）烃源岩轻馏分的化学组成与其沉积时水体盐度之间有相关性，咸—半咸水环境下形成的沙四上亚段烃源岩轻馏分中的芳香烃含量高，发育大型半咸水至微咸水和淡水的深湖相沙三下亚段沉积期的烃源岩残留烃 C_5—C_{13} 轻馏分中具环烷烃丰富的特点，这与原油轻馏分化学组成主要受沉积水体盐度控制的认识没有矛盾。

（3）本研究 15 个原油中：沾化凹陷桩 306 井（2603.0 ～ 2613.1m）、桩 702 井（3006.0 ～ 3020.0m）、孤北 210 井（2838.0 ～ 2844.0m）、义 943 井（3155.0 ～ 3163.0m）和东营凹陷的樊 125 井（3143.8 ～ 3152.5m）、营 544 井（3034.8 ～ 3048.0）共六个原油的“轻”和“较重”馏分主要源自沙三下亚段烃源岩；东营凹陷坨 165 井（3385.1 ～ 3397.0m）和梁 218 井（3152.6 ～ 3212.8m）原油，这两个油样的“轻”和“较重”馏分主要源自 $Es_4{}^{上}$；此外，沾化凹陷义 170 井（3806.1 ～ 3829.0m）、义 171 井（3490.0 ～ 3539.0m）、利 90 井（2686.0 ～ 2687.0m）、坨 732 井（2450.0 ～ 2451.8m）、官 118 井（2590.2 ～ 2592.7m）、渤深 4 井（3898.6 ～ 3924.4m）和王 542 井（3147.0 ～ 3162.6m）七个为混源油。

（4）自行设计的密闭球磨粉碎、加热解析、氦气吹扫、冷阱捕集在线分析装置初见成效，有望为研究烃源岩中 C_5—C_{13} 轻馏分提供一个新的手段。

第六节　烃源岩热演化过程轻馏分排烃实验探索

在研究用烃源岩残留烃中轻馏分作油—岩对比进行油源研究时，对大庆下白垩统主力烃源岩层青一段和嫩一段的两个成熟度剖面进行了分析，发现了一些有关在烃源岩热演化阶段早期可能已发生排烃过程的现象，我们并未做进一步的深入研究，仅作为抛砖引玉列于本节。

一、实验用样品

23 个岩心样品分别采自松辽盆地下白垩统青一段和嫩一段，样品分别位于大庆长垣两侧的齐家—古龙凹陷、三肇凹陷、朝阳沟阶地、滨县—王府凹陷和泰康隆起带，其井位分布见图 9–93，样品的取样位置和有关成熟度的基础地球化学数据见表 9–11。这两个成熟度剖面虽位于同一盆地的同一层位，但样品分别取自不同的构造单元，其中有的样品如：滨县—王府凹陷五 102 井（765.18m）与古龙凹陷古 12 井（2448m）分别位于距青一段顶 86.68m 和 86m，滨县—王府凹陷双 32 井（1878.77m）和古龙凹陷金 27 井（2162.2m）分别距青一段顶 60.77m 和 59.2m，又如朝阳沟府地民 1 井（1404.58m）和三肇凹陷树 4 井（1914m）分别位于距青一段顶 78.05m 和 79.5m，这三对样品距青一段顶层的位置相距不超过 1.5m，尽管如此，青一段成熟度剖面样品的沉积环境还是有差异的，可分成重排藿烷高（包括 C_{29}Ts，Ts 高），重排藿烷 / 藿烷比值分布范围为 0.3 ～ 3.03，平均 1.54，C_{29}Ts/C_{29}H 为 0.69 ～ 2.80，平均 1.55，重排藿烷低，C_{30}DiaH/H 为 0.01 ～ 0.13，平均 0.07，C_{29}Ts/C_{29}H 为 0.2 ～ 0.49，平均 0.33 两类，重排藿烷含量低的样品均接近青一段层位的底部，而重排藿烷含量高的样品分布于层位的顶部和中部。

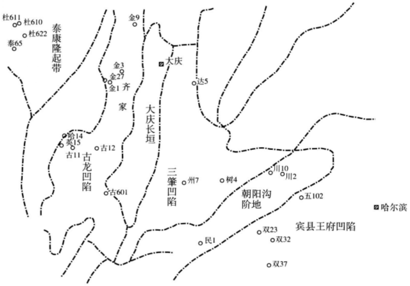


图 9–93　取样井位分布示意图

表 9-11 样品的取样位置和成熟度的基础地球化学数据表❶

样品编号	层位	地理位置	井号	井深 (m)	目的层顶 (m)	目的层底 (m)	地层厚度 (m)	样品距层顶 (m)	TOC (%)	R_o (%)	T_{max} (℃)
1	K_1qn_1	滨县—王府凹陷	双 23 井	768.9	686.50	777.00	90.5	82.4	5.61	0.43	438
2		滨县—王府凹陷	五 102 井	765.18	678.50	773.00	94.5	86.68	3.15	0.48	439
3		滨县—王府凹陷	双 32 井	1878.77	1818.00	1906.00	88	60.77	3.30	0.59	447
4		三肇凹陷	州 7 井	1819.2	1783.00	1848.00	65	36.2	3.78	0.61	446
5		三肇凹陷	达 5 井	1769.2	1710.50	1774.00	63.5	58.7	4.99	0.70	440
6		朝阳沟阶地	民 1 井	1404.58	1326.50	1410.50	84	78.08	5.91	0.87	443
7		古龙凹陷	哈 14 井	2048.15	2025.50	2098.00	72.5	22.65	2.90	1.00	447
8		古龙凹陷	金 27 井	2162.2	2103.00		未钻穿	59.2	7.10	1.14	451
9		三肇凹陷	树 4 井	1914	1834.50	1917.50	83	79.5	6.33	1.17	449
10		古龙凹陷	古 601 井	1806.01	1735.00	1806.50	71.5	71.01	2.61	1.19	447
11		古龙凹陷	英 15 井	2195.63	2149.00	2226.50	77.5	46.63	1.85	1.26	460
12		古龙凹陷	古 12 井	2448	2362.00	2459.00	97	86	2.01	2.02	470
1	K_1n_1	泰康隆起带	杜 622	678	659.50	731.00	71.5	18.5	1.712	0.38	428
2		朝阳沟阶地	川 2	651.5	563.00	687.50	124.5	88.5	7.29	0.43	440
3		泰康隆起带	米 65	678.43	624.50	698.50	74	53.93	1.60	0.46	433
4		泰康隆起带	杜 611	718.3	666.50	744.00	77.5	51.8	4.20	0.54	437
5		泰康隆起带	杜 610	708	659.00	741.00	82	49	1.787	0.57	427
6		古龙凹陷	古 11	1885.5	1885.00	1993.50	108.5	0.5	3.62	0.65	439
7		齐家凹陷	金 9	1618	1491.00	1624.50	133.5	127	3.02	0.73	437
8		齐家凹陷	金 3	1808.2	1728.50	1841.50	113	79.7	2.106	0.79	441
9		古龙凹陷	古 12	1702.7	1634.50	1757.00	122.5	68.2	4.36	0.90	444
10		古龙凹陷	英 15	1702.69	1668.00	1766.50	98.5	34.69	1.96	1.05	442
11		齐家凹陷	金 1	1715	1645.00	1756.00	111	70	1.38	1.14	441

① 经人工校正的数据。

❶ 王培荣、王雪、赵红等，2005，青一段烃源岩中非烃及高分子化合物特征研究，大庆勘探开发研究院地化室、长江大学有机地球化学系研究报告。

二、实验

样品分析采用了两套仪器：

(1) 岛津 GC−17A 色谱仪装有自行研制的冷冻粉碎、密闭加热脱附，氦气吹扫，冷阱捕集装置（专利号：GL200710119460.6）。PONA 色谱柱，50m × 0.2mm，膜厚 0.5μm，在线进样装置加热最高温度为 200℃，最大样品直径达 2cm，采用内标法进行定量，内标为 1− 己烯。样品分离效果甚好，由 nC_5 至 nC_{13}，大约可得 203 个色谱峰，详见图 9−94。

(2) 另一套仪器为美国 Agilen 公司 GC6890N−5975MSD 色谱—质谱仪，装有自行研制的密闭球磨、加热解析、冷阱捕集色谱在线分析装置（专利申请号：201010180205.4），HP−1 色谱柱 60m × 0.25mm × 0.25μm，样品分离效果与图 9−94 近似。

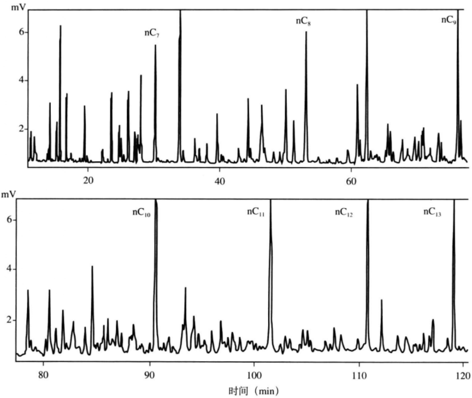


图 9−94　大庆五 201 井青一段烃源岩心中残留烃的轻馏分色谱图

三、热演化阶段早期烃源岩分散有机质中低于 nC_{10} 轻馏分优先排出

图 9−95 是 12 个不同 R_o 的下白垩统青一段样品经液氮冷冻、冲击粉碎、密闭加热脱附、氦气吹扫、冷阱捕集的色谱在线分析后，样品残留烃中 nC_5—nC_{13} 占总峰面积的百分含量图，横座标是样品的 R_o 值，纵座标是将 nC_4—nC_{13} 约 200 多个峰的总面积作为百分之百，再计

算色谱图中 nC_5、nC_6、…、nC_{13} 分别占总峰面积的百分含量，显然这是不同成熟度烃源岩样经排烃后残留分散有机质中轻馏分占总峰面积的百分含量。由图 9–95 可见，在 R_o 约 1%（即安 14 井样品）之前，各样品残留分散有机质中 nC_5—nC_{10} 轻馏分的丰度总体上呈明显的下降趋势，这在图的内容相同仅图表类型不同的图 9–96 中也可明显看出。图 9–96 的图例中样品是以 R_o 为序的，双 23 井样品 R_o 最低为 0.43%，古 12 井最高达 2.02%（表 9–11），左上角小图是 nC_5—nC_{10} 段的放大图，可清晰地见到成熟度较低的样品（R_o0.43% ~ 0.61%），其残留烃中 nC_5、nC_6、…、nC_{10} 的丰度相对最高，成熟度稍高的样品（R_o0.7% ~ 0.87%）则次之，成熟度较高的样品（R_o1.0% ~ 2.02%）的残留烃中 nC_5、nC_6、…、nC_{10} 的丰度相对最低，而残留轻馏分中碳数相对较高的 nC_{11}、nC_{12}、nC_{13} 的相对丰度则随成熟度增加而不断地增加。

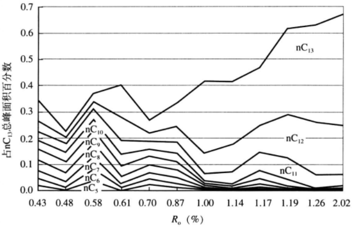


图 9–95　12 个不同 R_o 青一段样品残留烃中 nC_5 至 nC_{13} 占总峰面积的百分含量图

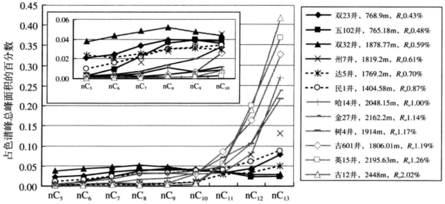


图 9–96　12 个不同 R_o 青一段样品残留烃中 nC_5 至 nC_{13} 占总峰面积的百分含量联线图

用另一套装有自行研制的密闭球磨、加热解析、冷阱捕集色谱在线分析装置，分析嫩一段成熟度剖面时，也可见到相同的现象（图 9−97）。$R_o \leqslant 0.73\%$ 的岩样残留烃中含有相对较丰富的 nC_6、nC_7 化合物，而 $R_o \geqslant 0.79\%$ 的岩样残留烃中，有丰度较低的 nC_6、nC_7 化合物，且随着化合物碳数增加其丰度有增加的趋势。用自行研制两套装置不同的色谱或色谱—质谱在线分析装置，测定大庆下白垩统青一段和嫩一段两个成熟度剖面，分别得到相似的实验结果，这可能说明在烃源岩热演化阶段早期，烃源岩尚未被充分压实时，烃源岩分散有机质中轻馏分已发生排烃过程，其中低于 nC_{10} 轻馏分优先排出。

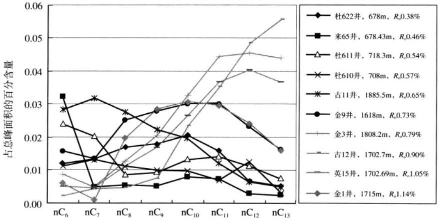


图 9−97　不同 R_o 嫩一段样品残留烃中 nC_5 至 nC_{13} 占总峰面积的百分含量联线图

四、热演化阶段早期发生排烃过程的另一实验依据

大庆下白垩统青一段、嫩一段均为优质的泥质烃源岩，它们在热演化期间如发生排烃现象，则烃源岩分散有机质中轻馏分应有色层效应的存在。图 9−98 是青一段成熟度剖面样中 nC_6—nC_7 和 nC_8—nC_9 两个正构烷烃区段间，四种不同构型化合物，即正构烷烃、异构烷烃、环烷烃和芳香烃在热演化过程中残留在烃源岩中的丰度变化，芳香烃类的甲苯和间、邻二甲苯随热演化程度增加而残留在烃源岩中的浓度变化不大，与同碳数的正构烷烃、异构烷烃和环烷烃相比形成鲜明的对照，极性较大的芳香烃类化合物与围岩的吸附性相对其他类型化合物较强而较不易排出，这常见的色层效应为泥质烃源岩分散有机质中轻馏分在热演化作用早期已发生排烃过程提供了又一个佐证。

诚然本节样品数量有限的实验数据，缺乏关于排烃领域深入研究分析，认识仅仅是一种推测，很不成熟，有待进一步更深入的研究。

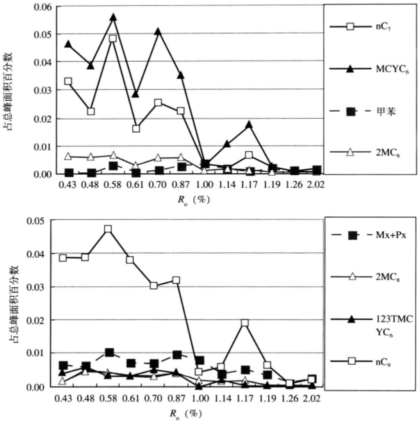


图 9−98　四类不同构型化合物随演化程度增加丰度的变化图

参考文献

陈斌，郝芳，邹华耀．2006. 渤中坳陷 BZ26–2 油田油气地球化学特征及其成藏意义．西安石油大学学报（自然科学版），21（6）：1 ～ 4

陈军红，傅家谟，盛国英等．1996. 金刚烷化合物的结构特性及其地球化学意义．科学通报，41（6）：524 ～ 527

陈克明，金伟明，何忠华，陈建平，杨忠芳．1987. 陆相原油及凝析油的轻烃单体组成特征及地质意义．石油勘探与开发，（1）：34 ～ 43

陈致林，刘旋，金洪蕊等．2008. 利用双金刚烷指标研究济阳坳陷凝析油的成熟度和类型．沉积学报，26（4）：705 ～ 708

丛浦珠，李笋玉编著．2003. 天然有机质谱学．北京：中国医药科技出版社，1 ～ 1478

戴金星，李鹏举．1994. 中国主要含油气盆地天然气的 C_{5-8} 轻烃单体系列碳同位素研究．科学通报，22：2071 ～ 2073

戴世昭主编．1991. 中国石油地质志·卷九·江汉油田．北京：石油工业出版社

戴世昭主编．1997. 江汉盐湖盆地石油地质．北京：石油工业出版社

段毅，张辉，郑朝阳，吴保祥，郑国东．2004. 沼泽沉积环境中植物和沉积脂类单体碳同位素组成特征及其成因关系研究．中国科学 D 辑，地球科学，34(12)：1151 ～ 1156

傅宁，李友川，陈桂华，陈明，高伟义，章海鹰．2003. 东海西湖凹陷油气“蒸发分馏”成藏机制．石油勘探与开发，30（2）：39 ～ 42

高瑞祺，蔡希源等著．1997. 松辽盆地油气田形成条件与分布规律．北京：石油工业出版社

耿安松，熊永强．2000. 利用 GC-IRMS 技术测定气源岩热解产物中轻烃的碳同位素组成．科学通报，45（增刊）：2695 ～ 2698

何文祥，王培荣，潘贤庄，王峰．2004. 莺—琼盆地原油的蒸发分馏作用．石油勘探与开发，31(4)：52 ～ 54

侯读杰，张善文，肖建新，张林晔著．2008. 陆相断陷湖盆优质烃源岩形成机制与成藏贡献——以济阳坳陷为例，北京：地质出版社

胡宏纹．1990. 有机化学（第二版）．北京：高等教育出版社

胡惕麟，戈葆雄，张义纲等．1990. 源岩吸附烃和天然气轻烃指纹参数的开发和应用．石油实验地质，12(4)：375 ～ 393

黄第藩，张大江，王培荣，张林晔，王铁冠等著．2003. 中国未成熟石油成因机制和成藏条件．北京：石油工业出版社，677

黄海平，杨玉彰，陈发景，陶一川．2000. 徐家围子断陷深层天然气的形成．地学前缘，7（4）：515 ～ 522

蒋启贵，熊良华，唐少凡，吴尊喜．1996. 酸解烃的 Al203 填充毛细柱分离分析技术．石油与天然气地质，17(2)：167 ～ 168

梁狄刚，贾承造．1999. 塔里木盆地天然气勘探成果与前景预测．天然气工业，19(2)：1 ～ 12

林壬子．1990. 罐装岩屑轻烃分析技术的应用研究．江汉石油学院学报，12（4）：1 ～ 7

龙康侯，苏镜娱，曾陇梅，罗允康，郑懿雅，谢颂凯．1984. 萜类化学．北京：高等教

育出版社，1 ~ 392

马柯阳，范璞．1995. 塔北沙 18 井石炭系蒸发分馏成因凝析油确认的地球化学证据．科学通报，40（19）：1785 ~ 1787

钱志浩，曹寅，王从凤等．1994. 石油地质实验测试技术新进展．北京：地质出版社，1 ~ 194

钱志浩，曹玉兰，荣正光．1982. 热蒸发法测定轻烃．石油实验地质，4（4）：280 ~ 284

沈平，陈践发．1991. 塔里木盆地天然气同位素地化特征及气源对比．天然气地球化学，(3)：117 ~ 149

王秉海，钱凯．1992. 胜利油区地质研究与勘探实践．东营：石油大学出版社

王昌桂，陈克明，徐永昌等著．1998. 吐哈盆地侏罗系煤成烃地球化学．北京：科学出版社

王海清，王廷栋，黄清德，蔡开平．1991. 源岩 C_4—C_7 轻烃分析方法及其应用．西南石油学院学报，13（4）：31 ~ 35

王培荣，徐冠军，肖廷荣，任东苓，张大江．2009. 用全二维色谱—飞行时间质谱分析平湖四井轻质原油的尝试．中国海上油气，21（5）：296 ~ 302

王培荣，徐冠军，肖廷荣，张大江，张斌．2007. 原油 C_5—C_{13} 轻馏分族组成的环境指相意义探索．自然科学进展，17（6）：755 ~ 763

王培荣，徐冠军，肖廷荣等．2007a. 用 C_7 轻烃参数判识烃源岩沉积环境的探索．石油勘探与开发，34（2）：156 ~ 159

王培荣，徐冠军，肖廷荣等．2007b. 原油 C_5—C_{13} 轻馏分族组成的环境指相意义探索．自然科学进展，17（6）：755 ~ 763

王培荣，徐冠军，张大江，肖廷荣，任冬苓．2010. 常用轻烃参数正、异庚烷值应用中需注意的问题．石油勘探与开发，37（1）：121 ~ 128

王培荣，徐冠军，赵红，王峰．2007. 松节油加氢热解产物中单萜烷类化合物的初步研究．地球化学，36（6）：535 ~ 538

王培荣，张大江，肖廷荣，宋孚庆，蔡冰．2005. 江汉盆地原油轻烃的地球化学特征．石油勘探与开发，32（3）：45 ~ 47

王培荣，赵红，肖廷荣等．2007. 采用气相色谱“反吹、微流控”技术分析原油 C_5—C_{13} 轻馏分及其地球化学意义初探．自然科学进展，17（8）：1144 ~ 1149

王培荣，朱俊章，方孝林等．1998. 一种新的原油轻烃分类法——塔里木盆地原油分类及其地化特征．石油学报，1：24 ~ 28

王培荣主编．1993. 生物标志物质量色谱图集．北京：石油工业出版社

王祥，张敏，黄光辉．2008. 典型海相油和典型煤成油轻烃组成特征及地球化学意义．天然气地球科学，19（1）：18 ~ 22

吴国渲，朱为林，黄正吉等．1998. 湖相沉积浮游藻类及有机质类型与烃源研究．同济大学学报，26（2）：176 ~ 179

武杰，陆婉珍．1984. C_4—C_{10} 烃类在 OV-101 柱上的保留指数．色谱，1（1）：11 ~ 17

武杰，张以珈．1985. 岩石中微量轻烃（C_1—C_9）的分析方法．石油试验地质，7（1）：20

肖廷荣，蔡冰，孟建华，王培荣．2001. 两种轻烃分析方法的对比研究——PTV 切割反吹、顶空分析．色谱，9（4）：304 ～ 308

邢立，刘建朝．2006. 地球化学录井技术的发展和应用．录井工程，17（2）：46 ～ 50

邢其毅，裴伟伟，徐瑞秋，裴坚．2005. 基础有机化学·下册（第三版）．北京：高等教育出版社

徐冠军，王培荣，刘建宪，肖廷荣，任冬苓．2008. 烃源岩中分散有机质 C_5—C_{13} 轻馏分分析新方法及其在油源对比中的应用初探．石油勘探与开发，35（6）：710 ～ 714

徐兴友，李政，王宇蓉等．2007. 气源岩热模拟产物轻烃在线分析技术．石油实验地质，29（1）：103 ～ 107

杨仁政，刘涛，黄子舰．2001. 岩石热解油气组分综合评价仪实验及地质应用．石油仪器，15（4）：20 ～ 23

曾凡刚，程克明．1998. 利用双金刚烷指标研究下古生界海相碳酸盐岩成熟度．地质地球化学，26（3）：16 ～ 20

曾凡刚，程克明．2000. 下古生界海相碳酸盐岩干酪根成熟度研究方法．地质前缘，7：249 ～ 255

翟光明主编．1993. 中国石油地质志·卷 6·胜利油田．北京：石油工业出版社

张大江，王培荣，毛治超，徐冠军．2010. 香精油和原油中单萜类单体化合物稳定碳同位素组成，中国科学，40（3）：319 ～ 328

张林晔，蒋有录，刘华，谭丽娟，张乐．2003. 东营凹陷油源特征分析．石油勘探与开发．30（3）：61 ～ 64

张林晔，李钜源，李祥臣等．1996. 细菌降解气轻烃组成及气源对比．石油实验地质，18（1）：88 ～ 95

张林晔，宋一涛，王广利，黄第藩．2005. 济阳坳陷湖相烃源岩有机质化学组成特征及其石油地质意义．科学通报，50（21）：2392 ～ 2402

张敏，林壬子等著．1997. 油藏地球化学——塔里木盆地库车含油气系统研究．重庆：重庆大学出版社

张启明主编．1993. 莺歌海盆地石油地质论文集．北京：地震出版社

张水昌，梁狄刚，张宝民，等著．2004. 塔里木盆地海相油气的生成．见：贾承造主编．塔里木盆地石油地质与勘探丛书（卷 7）. 北京：石油工业出版社

张文正，斐戈，关德师等．1993. 中国几个盆地原油轻烃单体和正构烷烃系列分子碳同位素研究．地质论评，39（1）：79 ～ 88

张文正，关德师著．1997. 液态烃分子系列碳同位素地球化学．北京：石油工业出版社，165

赵师庆．1991. 实用煤岩学．北京：地质出版社

周光甲，阎汉杰，鄢华荣，毛景标．1984. 应用多元统计分析方法研究济阳坳陷渐新统有机质．石油与天然气地质，（2）

朱翠山，赵红，王培荣等．2007. 采用反吹、微流控分析技术分析原油轻馏分．色谱，25（3）：449 ～ 450

朱俊章，王培荣．1994. 原油中 nC_4—nC_{14} 馏分峰的色谱鉴定及地质应用初探．色谱，12（5）：336 ～ 341

朱扬明，张春明．1999. Mango 轻烃参数在塔里木原油分类中的应用．地球化学，28（1）：26 ～ 33

朱杨明，苏艾国，梁狄刚，程克明．2003. 柴达木盆地北缘南八仙油气藏的蒸发分馏作用．石油学报，4：31 ～ 35

B P 蒂索，威尔特著，徐永元，徐濂，郝石生等译．1989. 石油形成与分布（第二版）. 北京：石油工业出版社，469

Collins A G 著，林文庄等译．1984. 油田水地球化学．北京：石油工业出版社

F W 麦克拉弗蒂著，王光辉，姜龙飞，汪聪慧译．1990. 质谱解析（第三版）．北京：化学工业出版社

Peters K E, Moldowan J M 著，姜乃煌，张水昌，林永汉等译．1995．生物标志化合物指南．北京：石油工业出版社

Simoneit B R T.: In R B Johns 主编，王铁冠，黄第藩，徐丽娜等译．1991．沉积记录中的生物标志物地质体中的环状萜类（第一版）．北京：科学出版社

Bement W O, Levey R A, Mango F D. 1995. The temperature of oil generation as defined with C_7 chemistry maturity parameter (2,4-DMP/2,3-DMP ratio). In Organic Geochemistry: Developments and Applications in Energy, Climate, Envelopments and Human history, Grimalt J O, Dorronsoro C eds. AIGOA, Donostia-San Sebastian. Spain, 505 ～ 507

Bjoroy M, Hall K, Gillyon P and Jumeau J. 1991. Carbon isotope variations in n-alkanes and isoprenoids of whole oils. Chemical Geology, 93: 13 ～ 20

Bjoroy M, Hall K. 1990. Stable carbon isotope ratio analysis on single components in crude oils by direct gas chromatography-isotope analysis. Trends in analytical chemistry, 9(10): 331 ～ 337

Bjoroy M, Hall PB and Moe RP. 1994. Variation in the isotopic composition of single components in the C_4—C_{20} fraction of oils and condensates. Organic Geochemistry, 21: 761 ～ 766

Boreham CJ, Hope JM, Hartung KB. 2001. Understand source,distribution and preservation of Australian nature gas : a geochemical perspective, Australian Petroleum Production and Exploration Association Journal, 41(1): 523 ～ 547

Carpentier B, Ungerer P, Kowalewski I et al. 1996. Molecular and isotopic fractionation of light hydrocarbons between oil and gas phases. Organic Geochemistry, 24: 1115 ～ 1139

Chung HM, Walters CC, Buck S and Bingham G. 1998. Mixed signals of the source and thermal maturity for petroleum accumulations from light hydrocarbons: an example of the Beryl Field. Organic Geochemistry, 29: 381 ～ 96

Connan J. 1884. Biodegradation of crude oils in reservoirs, In: Advances in petroleum Geochemistry, Vol.1(J Brooks and D H Welte eds.). Academic press. London: 299 ～ 335

Digang Liang, Shuichang Zhang, Jianping Chen, Feiyu Wang,Peirong Wang. 2003. Organic geochemistry of oil and gas in the Kuqa depression,Tarim Basin, NW China. Organic Geochemistry, 34: 873 ～ 888

Dzou L I P, Hughes W B. 1993. Geochemistry of oil sand condensates, K Field,offshore Taiwan: a case study in migration fractionation. J. Organic Geochemistry, 20(4): 437 ～ 462

Fisher S J, Alexander R, Kagi R I, Oliver G A. 1998. Aromatic hydrocarbons as indicators of biodegradation in North Western Australian reservoirs, In. Purcell P G, Purcell R R(Eds), The sedimentary Basin of Western Australia 2. Proceedings of Petroleum Exploration Society of Australia Symposium, Perth. WA: 185 ~ 194

George S C, Boreham C J, Minifie S A et al. 2002. The effect of minor to moderate biodegradation on C_5 to C_9 hydrocarbons in crude oils. Org. Geochem., 33: 1293 ~ 1317

Halpern H I. 1995. Development and Applications of light-hydrocarbons-based star diagrams. Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists, 79(6): 801 ~ 815

Hunt J M, Miller R J and Whelan J K. 1980b. formation of C_4—C_7 hydrocarbons from bacterial degradation of naturally occurring terpenoids. Nature, 258: 577 ~ 578

Hunt J M, Whelan J K. and Huc A Y. 1980a. Genesis of petroleum hydrocarbons in marine sediments. Science, 209: 403 ~ 404

Hunt J M. 1975. Origin of gasoline range alkanes in the deep sea. Nature, 254: 411 ~ 413

Jiang Naihuang, Tong Zhenyan, Ren Dongling et al. 1995. The discovery of retene in Precambrian and Lower Palaeozoic marine Formation. Chinese Journal of Geochemistry, 14(1): 41 ~ 51

Johansen N G, Ettre L S, Miller R L. 1983. Quantitative analysis of hydrocarbons by structural group type in gasolines and distillates, Part 1. Journal of chromatography, 256: 393 ~ 417

Johansen N G, Ettre L S. 1982.Retention index values of hydrocarbons on open tubular columns coated with methyl silicone liquid phases. Chromatograph, 15(10): 625 ~ 630

Johansen N G. 1993. The determination of individual components and groups of components in gasoline by high efficiency open tubular column gas chromatography (detailed hydrocarbon analysis), draft No. 2, Neil G. Johansen, Inc., Colorado U.S.A.

Katayama T. 1956. The volatile constituents of seaweed, Ⅲ - Ⅳ , Ulva pertusa, Enteromorpha species and Sargassum species, Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish., 21: 412 ~ 428(Chem. Abstr., 50: 13184a)

Knudsen K and Meisingset K K. 1991. Evaporative fractionation effects for the oils in the Gullfaks South area in Organic Geochenistry: Advances and Applications in the Natural Environment, 162 ~ 165. Manchester University Press. Manchester

Kovats E. 1964. Advances in Chromatography, Vol 1

Larter S and Mills N. 1991. Phase-controlled molecular fractionations in migrating petroleum charges, from England W A and Fleet A J (eds), Petroleum Migration Geological Society, Special Publication No.59: 137 ~ 147, Published by the Geological Society. London

Leythaeuser D, Schaefer R G, Cornforg C and Weiner B. 1979. Generationand migration of light hydrocarbons(C_2—C_7) in sedimentary basins. Organic Geochemistry, 1: 191 ~ 204

Linye Zhang, Qing Liu, Rifang Zhu, Zheng Li, Xiancai Lu. 2008. Source rocks in Mesozoic-Cenozoiccontinental rift basins, east China: A case from Dongying Depression, Bohai Bay Basin. Org. Geochem., doi:10.1016/j. Org. Geochem. 2008.10.013

Mair B J, Ronen Z, Eisenbraun E J and Horodysky AG. 1966.Terpenoid precursors of hydrocarbons from the gasoline range of petroleum.Science, 154: 1339 ~ 1341

Mango F D. 1987. An invariance in the isoheptanes of petroleum.Science, 273: 514 ~ 517

Mango F D. 1990a. The origin of light hydrocarbons in petroleum. Geochimica et Cosmochimica Acta, 54: 23 ~ 27

Mango F D. 1990b. The origin of light hydrocarbons in petroleum:A kinetic test of the steady-state catalytic hypothesis. Geochimica et Cosmochimica Acta, 54(5): 1315 ~ 1323

Mango F D. 1994. The origin of light hydrocarbons in petroleum: ring preference in the closure of carbocyclic rings. Geochimica et Cosmochimica ACTA, 58: 895 ~ 901

Mango F D. 1997. The light hydrocarbons in petroleum: a critical review. Organic Geochemistry, 26(7 ~ 8): 417 ~ 440

Mansuy L, Philp R P, Allan J. 1997. Source identification of oil spills based on isotopic composition of individual compounds in weathered oil samples. Environ. Sci. Technol. 31: 3417 ~ 3425

Maowen L, Kirk G O, Huanxin Yao et al. 1998. Unusual crude oils in the Canadan Williston Basin, Southeastern Saskatchewan. Organic Geochemistry, 28(7 ~ 8): 477 ~ 488

Mukhopadhyay P K and Dow W G (Edited By). 1994. Vitrinite Reflectance as a Muturity Parameter-Application and Limitations ACS Symposium Series 570. American Chemical Society, Washington DC

Nicholas H J. 1967. Biogenesis of natural compounds (2nd ed). New York: Pergamon Press, 1 ~ 829

Obermajer M, Osadetz K G, Fowler M G et al. 2002. Delineating compositional variabilities among crude oils from Central Montana, USA, using light hydrocarbon and biomarker characteristics. Organic Geochemistry, 33(12): 1343 ~ 1359

Odden W, Barth T. 2000. Study of the composition of light hydrocarbons (C_5—C_{13}) from pyrolysis of source rock samples. Organic Geochemistry, 31(2 ~ 3): 211 ~ 229

Odden W, Patience R L, van Graas G W. 1998. Applications of light hydrocarbons(C_4—C_{13}) to oil/source rock correlations: a study of the light hydrocarbons compositions of source rocks and test fluids from offshore Mid-Norway.Organic Geochemistry, l28(12): 823 ~ 847

Palmer S E. 1993. Effects of biodegradation and water washing on crude oil composition. In: Engel M H, Macko S A (Eds.). Organic Geochemistry Principles and Applications. Plenum, New York, 511 ~ 533

Peters K E, Moldowan J M. 1993. The Biomarker Guide: interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. Prentice Hall, Englewood Cliffs

Peters K E, Walters C C and Moldowan J M. 2005. The biomarker guide,Volume 2, biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history, 2nd edition.U.K.: Cambridge University Press

Radke M and Welte DH. 1983. The Methylphenanthrene index (MPI).A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. In: Advance in Organic Geochemistry 1981 (M Bjor ϕ y et al, eds.) J. Wiley and Sons, New York, 504 ~ 512

Radke M et al. 1986. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. Organic Geochemistry, 10: 51 ~ 63

Rooney N A. 1995. Carbon isotope ratios of light hydrocarbons as idicators sulfate reduction, In: Organic Geochemistry: Developments and Applications in Energy, of thermochemical Climate, Environment and Human History (J O Grimalt and C Dorronsoro, eds.) AIGOA, Donostia-San Sebastian, Spain: 323 ~ 325

Schulz L K, Amd W, Elin R, et al. 2001. Application of diamondoids to distinguish source rock facies. Organic Geochemistry, 32(3): 365 ~ 375

Sofer Z. 1984. Stable carbon isotope compositions of crude oils: application to source depositional environment and petroleum alteration. AAPG BULL. 68: 31 ~ 49

Sukumar R, Ramesh R, Pant R K, et al.. 1993. A 13C record of late Qua-ternary climate change from tropical peats in southern India. Na-ture, 364: 703 ~ 705

Ten Haven H L. 1996. Applications and limitation of Mango's light hydrocarbon parameters in petroleum correlation studies. Org. Geochem., 24: 957 ~ 976

The American Society for Testing and Materials. 1998. Standard Test method for the detailed analysis of petroleum naphthas through n-Nonane by capillary gas chromatography, ASTM D 5134-98. Pennsylvanian, USA

Thompson K F M. 1979. Light hydrocarbons in subsurface Sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 43(5): 657 ~ 672

Thompson K F M. 1983. Classification and thermal history of petroleum based on light hydrocarbons. Geochimica et Cosmochimica Acta, 47(2): 303 ~ 316

Thompson K F M. 1987. Fractionated aromatic petroleum and the generation of gas-condensates. Organic Geochemistry, 11(6): 573 ~ 590

Thompson K F M. 1988. Gas-condensates migration and oil fractionation in deltaic systems. Marine and petroleum Geology, 5(3): 237 ~ 246

Tissot B P, Welte D H. 1984. Petroleum Formation and Occurrence. USA: Springer-Verlag, New York

Trolio R, Grice K, Fisher S J, Alexander R, Kagi R I. 1999. Alkylbiphenyls and alkylbiphenylmethanes as indicators of petroleum biodegradation. Organic Geochemistry, 30: 1241 ~ 53

Van Den Dool and Dratz. 1963. Journal of chromatography, 11: 463

Van Duin A C T and Larter S R. 1997. Unravelling Mango' s mysteries: a kinetic scheme describing the diagenetic fate of C_7-alkanes in petroleum systems, Org. Geochem., 27(7/8): 597 ~ 599

Volkman J K, Alexander R, Kage R I, Rowland S J, Sheppard P N. 1984. Biodegradation of aromatic hydrocarbons in crude oils from the Barrow Sub-Basin of Western Australia. Organic Geochemistry, 6: 619 ~ 632

Wang Peirong, Xu Guanjun, Xiao Tingrong, Zhang Dajiang and Zhang Bin. 2008. Application of C_5—C_{13} light hydrocarbons in depositional environment diagnosis. Progress in Natural Science, 18: 1129 ~ 1137

Wang Peirong, Zhang Dajiang, Xu Guanjun, et al. 2008. Geochemical features of light hydrocarbons of typical salt lake oils sourced from Jianghan Basin, China. Organic Geochemistry.

39(11): 1631 ~ 1636

Wang Peirong, Zhao Hong, Xu Guanjun, Zhu Cui shanm, Xiao Tingrong, Zhang Minm and Zhang Bin. 2007. An application of backflush and micro-flow techniques to the analysis of C_5—C_{13} hydrocarbons in crude oils and its geochemical significance.Progress in Natural Science, 17(11): 1382 ~ 1387

Wenger L M, Davis C L and Isaksen G H. 2002. Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality. SPE Reservoir Evaluation and Engineering, 5: 375 ~ 83

Whiticar M J and Snowdon L R. 1999. Geochemical characterization of selected Western Canada oils C_5—C_8 compound specific isotope correlation(CSIC). Org. Geochem., 30: 1127 ~ 1161

Wingert W S. 1992. G. c.-m. s. analysis of diamondoid hydrocarbons in Smackover petroleums. Fuel, 71(1): 37 ~ 43

Xiao Y and James A T. 1997. Is catalyzed isomerization responsible for the invariance in the isoheptanes of petroleum, In Proceedings of the 18th International Meeting on Organic Geochemistry. September 22 ~ 26, 1997. Maastricht, The Netherlands, Forschungszentrum Julich, Julich, Germany: 769 ~ 770

Zou N Z, Zhang shigang, Chen guizhen, Lu wanzhen. 1990. Automatic identification of compounds by means of temperature program retention index in high resolution gas chromatography. Application to PNA, PONA, and octane number determination., Proceedings of the 11th international symposium on capillary chromatography, Monterey ca. may U.S.A. 14 ~ 17: 492 ~ 500

Zou N Z, Zsui yusheng, Zhang shigang, Chen guizhen, Lu wanzhen. 1991. New approach of gasoline analysis by gas chromatograthy, Proceedings of the international conference on petroleum refining and petrochemical processing, September 11 ~ 15, Beijing: 1472 ~ 1478